ENDEAVOUR

Revue trimestrielle destinée à tenir registre du progrès
des sciences au service du genre humain

VOLUME XVI Octobre 1957 NUMÉRO 64

SOMMAIRE

070.432:92:53/59:66
Article de Tête: Un technologiste oublié: Réaumur 183

539.154.3:545.8
Résonance nucléaire magnétique — R. E. RICHARDS, M.A., D.Phil. — 185

581.175:541.135.2
Les électrolytes des tissus végétaux — R. N. ROBERTSON, B.Sc., Ph.D., F.A.A. — 193

620.183:669.017:623.444.2:739.7
L'utilisation artistique de l'attaque des métaux et sa signification scientifique — CYRIL STANLEY SMITH, D.Sc. — 199

582.579
Les Crocus — E. F. WARBURG, M.A., Ph.D. — 209

577.15.084:541.12
Nouvelles techniques d'étude des mécanismes enzymatiques — H. GUTFREUND, Ph.D. — 217

541.118
Chimie des hautes températures — G. PORTER, M.A., Ph.D., F.R.I.C. — 224

070.432:001.1
Vers l'unité des connaissances 229

049.3
Revue des livres 230

Brèves notices bibliographiques 235

Notes biographiques sur les collaborateurs 236

Livres reçus .. .. Couverture III

Rédacteur en chef: TREVOR I. WILLIAMS, M.A., B.Sc., D.Phil., F.R.I.C.
(*Pour les éditions étrangères:* G. N. J. BECK, B.Sc., A.M.I.E.E.)

*Imperial Chemical Industries Limited, Millbank, Londres, S.W.*1
*Prière d'adresser toute correspondance à la rédaction, North Block, Thames House, Millbank, Londres, S.W.*1

Un technologiste oublié: Réaumur

René-Antoine Ferchault de Réaumur naquit le 28 février 1683 et mourut deux siècles plus tard, le 18 octobre 1957. Il fut pendant près de 50 ans un membre très actif de l'Académie des sciences, y ayant été élu à l'âge relativement jeune de 25 ans. Son apport aux travaux de l'Académie comprend soixante-quinze mémoires également répartis entre la physique et la biologie. Il fut douze fois directeur, la première quand il n'avait que trente et un ans. L'étendue de ses connaissances le fit surnommer le Pline du XVIIIe siècle. Et pourtant son souvenir n'est évoqué aujourd'hui que par un thermomètre qui porte son nom, bien que ne ressemblant guère à l'instrument qu'il a inventé, et par une rue de Paris.

Réaumur commença des études de droit, mais il préférait les mathématiques et la physique: c'est en qualité de mathématicien et élève du géomètre Varignon qu'il entra à l'Académie des sciences. Il y présenta quelques mémoires sur les mathématiques, puis s'adonna à l'histoire naturelle et aux arts mécaniques, nous dirions plutôt la technologie. En histoire naturelle ses expériences et ses observations nombreuses qu'il est malheureusement impossible de rappeler ici, même très brièvement, aboutirent à une série de notables découvertes. Il faut, cependant, mentionner ses «Mémoires pour servir à l'histoire des insectes», œuvre monumentale dont six volumes furent publiés à Paris de 1734 à 1742, contenant 4000 pages et plus de 250 planches totalisant environ 5000 illustrations. Il devint ainsi le fondateur de la science entomologique. Il mourut avant d'avoir achevé la publication de l'ouvrage et ce n'est que récemment que le septième volume parut, avec deux siècles de retard, et il reste de quoi constituer un huitième volume.

En 1711 Réaumur devient «pensionnaire mécanicien» de l'Académie, ce qui implique qu'il sera désormais titulaire d'un salaire. C'est la consécration de l'intérêt qu'il porte aux arts mécaniques. Il est alors chargé par la Compagnie de diriger la publication de la «Description des divers Arts et Métiers» dont la série de 27 volumes in-folio commença à paraître à partir de 1761, après la mort de Réaumur.

Tout ce qui touchait à la technologie l'intéressait au plus haut point. Il adressa à l'Académie des rapports sur la fabrication des miroirs et celle des perles artificielles; sur le travail de l'ardoise, l'art de dorer le cuir, l'exploitation des mines de fer, l'étirage du fil d'or, les propriétés du papier, l'or alluvionnaire dans les fleuves français, etc. Il fit en 1722 un apport considérable à la technologie en publiant son «Art de convertir le Fer forgé en Acier, etc. ...» récemment traduit en anglais. Il suffit de faire ressortir ici le caractère expérimental des recherches de Réaumur sur le fer et l'acier. Il s'agissait tout particulièrement de recherches techniques, visant à encourager l'application pratique des résultats prévus. Elles aboutirent à l'introduction en France de la fabrication de l'acier. En récompense de tels services le Régent accorda à Réaumur une pension annuelle de 12 000 livres qui, à la requête du bénéficiaire lui-même, devait être après sa mort versée à l'Académie comme une rente perpétuelle consacrée à la recherche des moyens de faire progresser les arts mécaniques.

Réaumur avait auparavant, en 1715, adressé un rapport à l'Académie au sujet des mines de turquoise abandonnées du Languedoc, indiquant que les turquoises françaises valaient celles qu'on importait de la Perse, et il se livra à des expériences qui l'amenèrent à la conclusion que la turquoise se composait d'ossements fossilisés, colorés par fusion avec quelque substance métallique. C'est là un résultat très louable quand on tient compte des connaissances chimiques de l'époque; il contient même un élément de vérité, car nous savons aujourd'hui que cette pierre est un phosphate de cuivre et d'aluminium.

Après ses travaux sur le fer et l'acier, Réaumur s'occupe, en 1725, de la fabrication du fer-blanc, autre produit importé d'Allemagne. Là encore il procède par expériences. De même que pour l'acier, on connaissait le produit, mais le procédé de fabrication était tenu aussi secret que pouvaient l'être de telles opérations. Réaumur découvre qu'une phase importante de l'étamage est le décapage du fer pour rapproprier la surface à étamer, et ses expériences démontrent que le vinaigre est l'agent de décapage qui coûte le moins et convient le mieux à cette opération. Cela donne à la France une nouvelle industrie.

Il fait de 1727 à 1729 des recherches semblables sur la porcelaine, comparant celle de la Chine et du Japon avec les produits français et allemands. Il constate que la porcelaine orientale est d'un grain très compact tandis que l'article européen est poreux. En chauffant les différentes porcelaines il remarque que celle de Chine reste inaltérée,

tandis que la française et l'allemande se vitrifient. Ceci le mène à la conclusion que la porcelaine européenne contient deux substances vitrifiables, et celle du Japon un élément vitrifiable et un autre non vitrifiable, le premier lors de la fusion enveloppant le second pour donner un produit semi-transparent. D'autres, après lui, continuèrent ces recherches, Macquer notamment, qui fut directeur de la Manufacture royale de porcelaine, à Sèvres.

Réaumur fait paraître, en outre, un ouvrage sur la fabrication des ancres, un autre sur celle des épingles, et une nouvelle édition de son livre sur la malléabilité de la fonte. Il indique par ailleurs le moyen de conserver longtemps les œufs frais: il faut, selon lui, empêcher l'évaporation de se faire à travers les pores de la coque; on y arrive en badigeonnant l'œuf de vernis ou de graisse. Il publie en 1749 sa fameuse étude sur l'incubation artificielle, dont il parut par la suite une édition abrégée et des traductions.

Cela suffit pour donner une idée à quel point et combien activement Réaumur s'intéresse à toutes les applications pratiques de la science ainsi qu'au progrès dont la technologie est susceptible par suite d'une meilleure compréhension des mécanismes en jeu.

Tous les travaux de ce genre lui sont inspirés par la conviction que l'utile et le scientifique sont indissolublement liés. Ceci apparaît de façon frappante dans un mémoire qui lui est attribué et que cite Maindron, l'historien de l'Académie des sciences. Ce document, écrit entre 1716 et 1727, fait ressortir les services que l'Académie pourrait rendre à la France si elle disposait de ressources financières suffisantes, dont le montant, selon l'auteur, serait négligeable en regard des avantages qui en résulteraient. L'auteur se demande s'il est sage de compter, pour la réalisation des progrès scientifiques, sur les recherches et les expériences que peuvent effectuer dans leurs moments de loisir des hommes qui consacrent la majeure partie de leur temps à d'autres occupations. Il fait ressortir l'utilité de l'astronomie à la navigation, à la cartographie et à l'étude des marées. Il insiste sur l'importance de la mécanique en tout ce qui a trait aux machines, et met en évidence la valeur pratique de la chimie, la botanique et l'anatomie. C'est surtout l'importance de la mécanique qui est soulignée, celle-ci étant considérée comme une des sciences les plus utiles à une nation. Pour ce qui est des mécaniciens eux-mêmes, Réaumur explique que ceux auxquels il pense ne sont pas les ouvriers ordinaires ayant des notions de puissance motrice et capables de donner un avis sur une machine nouvellement inventée, mais plutôt à ceux qui, étant parfaitement au courant de tous les métiers et de leurs lacunes, ont à cœur de les améliorer et d'introduire en France de nouvelles industries qui ont fait leurs preuves avec succès dans d'autres pays.

Enfin Réaumur préconise l'octroi de postes rétribués aux membres de l'Académie, chacun dans sa spécialité, pour les mettre à l'abri du besoin. Il recommande que soit constituée une collection d'échantillons de toutes les matières premières obtenues dans le pays et qu'un grand laboratoire soit fondé à l'usage des membres de l'Académie; chacun y travaillerait à une étude spéciale qui lui serait assignée tous les ans. Comme résultat d'une semblable initiative il entrevoit une infinité de découvertes pratiques: c'est du baconisme tout pur.

Très en avance sur son temps, il redoute les périls de l'inflation. C'est pourquoi il ajoute que pour le succès du système qu'il propose il faut non des allocations en espèces — de valeur souvent instable — mais des dotations en biens fonciers, tels ceux que possèdent les universités d'Oxford et de Cambridge. Il estime que la valeur d'une seule découverte pourrait compenser la dépense totale. Ce n'est là, écrit-il en concluant, qu'une esquisse des avantages que pourraient rapporter les travaux de l'Académie pour la gloire et la richesse de la France, comme l'a voulu Colbert.

Ce mémoire, composé vers 1720 probablement, révèle une conception prophétique du rôle de la science qui rappelle celle de Francis Bacon mais s'inspire de connaissances et d'une compréhension plus étendues, jointes à la conviction que c'est de la théorie la mieux pensée que procède la pratique la plus parfaite.

Résonance nucléaire magnétique

par R. E. RICHARDS

Les premiers spectres de résonance nucléaire, observés dans la masse, le furent en 1945. Depuis, un temps relativement court s'est écoulé, mais la résonance nucléaire a été utilisée pour résoudre une gamme extraordinairement étendue de problèmes en physique et en chimie: de la détermination extrêmement précise des moments nucléaires à l'estimation de la condensation dans les solides, de l'étude des défauts infimes dans les réseaux cristallins à la mise en évidence des structures de molécules organiques complexes.

PRINCIPES GÉNÉRAUX

Lorsque des noyaux atomiques sont placés dans un champ magnétique de grande intensité et soumis en même temps à un champ alternatif de fréquence radioélectrique, un transfert d'énergie s'établit entre le champ de haute fréquence et le noyau. Ce phénomène est connu sous le nom de résonance nucléaire magnétique. Les spectres dus à la résonance nucléaire magnétique apparaissent parce qu'un grand nombre de noyaux atomiques possèdent un moment angulaire de spin. Cette propriété du spin fut attribuée pour la première fois au noyau par Pauli en 1924 afin d'expliquer certains aspects des spectres atomiques, et depuis, le spin est devenu un concept important dans l'élucidation d'autres phénomènes variés, tels que l'existence d'états para- et ortho- de certaines molécules comme l'hydrogène. Cependant, les spectres de résonance nucléaire qui n'avaient pas été observés dans la masse jusqu'en 1945, le furent presque simultanément par E. M. Purcell, H. C. Torrey, et R. V. Pound [1] et par F. Bloch, W. W. Hansen et M. E. Packard [2].

L'idée du spin de l'électron est maintenant familière. De même que l'on caractérise le spin de l'électron par un nombre quantique, $s = \frac{1}{2}$, le moment angulaire de spin d'un noyau est caractérisé par un autre nombre quantique, généralement symbolisé par I. Pour les noyaux, $I = n/2$, où n est entier ou nul; pour un noyau donné, la valeur de n doit être déterminée expérimentalement.

Le noyau étant chargé positivement, à son spin est associée la circulation d'une charge électrique. De même que la circulation d'une charge électrique donne naissance à un moment magnétique quand un courant traverse une bobine, la circulation de charge associée au spin du noyau entraîne pour celui-ci la création d'un moment magnétique. Le noyau peut alors être considéré comme une particule en rotation dont le moment magnétique faible est dirigé suivant l'axe de son spin. La grandeur de ce moment peut s'écrire:

$$g\beta[I(I+1)]^{\frac{1}{2}}$$

où β est l'unité de moment magnétique appelée magnéton nucléaire, et g, «le facteur nucléaire g» qui doit être déterminé expérimentalement.

Si un noyau est placé dans un champ magnétique uniforme H_0, il est soumis à un couple qui tend à l'orienter de telle façon que son pôle «nord» soit dirigé vers le pôle nord de l'aimant créant le champ, comme une aiguille de boussole s'oriente suivant la direction nord-sud dans le champ terrestre. Cependant, contrairement à l'aiguille de boussole, le noyau ne prend pas, plus ou moins immédiatement, l'orientation la plus stable dans le champ magnétique, mais il y a précession par rapport au champ appliqué. Ce mouvement est dû à l'interaction du moment angulaire du noyau et du couple que le champ magnétique exerce sur lui; ceci est analogue à la précession d'une rotation de gyroscope dans le champ de gravité terrestre (figure 1).

L'énergie de potentiel d'un aimant nucléaire dans le champ magnétique H_0 dépend évidemment de son orientation en fonction du champ, parce que le couple exercé par le champ magnétique a toujours tendance à faire tourner le noyau vers sa position la plus stable, pour laquelle la composante suivant H_0 du moment nucléaire est maximum. La théorie quantique indique que cette énergie doit être quantifiée de telle façon que la composante du moment magnétique suivant la direction H_0 soit $mg\beta$, où $m = I, I-1, I-2, \ldots, 0, -1, -2, \ldots, -I$. L'énergie potentielle du noyau à ces niveaux peut alors s'exprimer:

$$U(m) = -H_0 mg\beta \qquad \ldots.(1)$$

Chaque niveau d'énergie correspond à une orientation différente de l'aimant nucléaire en fonction du champ appliqué H_0. Le nombre de niveaux permis est évidemment $2I + 1$, et pour chacun de

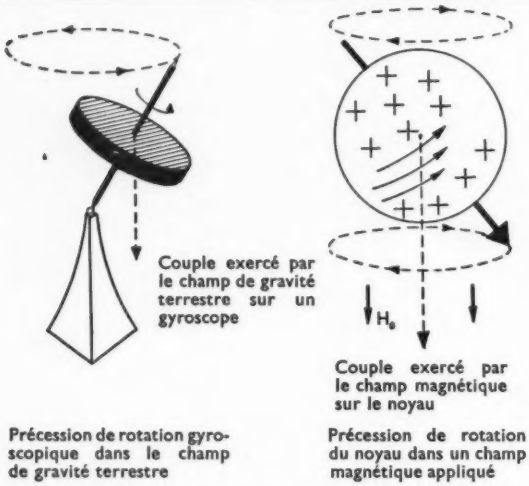


FIGURE 1 – *Précession dans les champs de gravité et magnétique.*

ces niveaux, le noyau est en précession par rapport à H_0, mais conserve son orientation correcte dans le champ. Les niveaux d'énergie disponibles dans un champ magnétique, pour des noyaux de nombres quantiques $I = \frac{1}{2}$ et $I = 1$ sont montrés dans la figure 2. Le maximum permis, pour la composante du moment magnétique suivant le champ, est $Ig\beta$, quand $m = I$, et c'est cette quantité qui est habituellement appelée «moment magnétique», μ, du noyau. D'après (1) la différence des énergies entre deux niveaux adjacents, m et $m + 1$, est donnée par

$$\Delta U(m \rightarrow m + 1) = U(m) - U(m + 1)$$
$$= H_0 g\beta(m + 1 - m) = H_0 g\beta = \mu H_0/I \ldots (2)$$

Si, dans un champ magnétique, un système de noyaux est exposé à une radiation de fréquence ν_0, de telle façon que l'énergie d'un quantum de radiation, $h\nu_0$, soit exactement égale à la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie nucléaire adjacents ($H_0 g\beta$), alors les transitions d'énergie peuvent être telles que les noyaux oscillent parmi leurs orientations permises.

Un quantum d'énergie a autant de chances de rencontrer un noyau dans une position que dans une autre, ainsi il y a absorption nette de l'énergie d'une radiation seulement dans le cas où le nombre de noyaux dans un niveau d'énergie dépasse le nombre de ceux qui se trouvent dans un autre. C'est ce qui se passerait si les noyaux étaient en équilibre thermique dans leur milieu, et par conséquent remplissaient leurs niveaux d'énergie suivant une distribution de Boltzmann. Dans ces conditions, on observe un spectre de résonance nucléaire magnétique, les raies spectrales correspondant aux énergies requises pour faire osciller les noyaux parmi leurs orientations permises dans le champ magnétique. Les niveaux d'énergie étant à la même distance les uns des autres, on n'observe qu'une seule raie, dont la fréquence correspond à la différence constante, $g\beta H_0 = \mu H_0/I$, entre les niveaux énergétiques.

Pour ces expériences, la radiation demandée fait partie du domaine des radio-fréquences. Il faut par exemple une radiation de fréquence voisine de 42,6 Mc/s pour des protons dans un champ de 10 000 gauss. Etant donné qu'il existe une relation linéaire entre la fréquence de résonance ν_0 et le champ magnétique H_0, on peut aussi bien exprimer les spectres de résonance nucléaire magnétique par l'intensité d'absorption en fonction de la fréquence, pour un champ déterminé H_0, qu'en fonction du champ magnétique pour une fréquence déterminée ν_0. On passe facilement d'une échelle à l'autre, compte tenu du facteur numérique reliant H_0 et ν_0.

MESURES DES MOMENTS NUCLÉAIRES

La relation entre H_0, ν_0 et μ, pour un noyau donné, indique une méthode de mesure des moments nucléaires. Ceci a été utilisé pour la première fois par I. I. Rabi et ses collègues [3] dans l'étude de la résonance nucléaire dans les noyaux de faisceaux atomiques et moléculaires. L'observation directe de ces spectres dans la matière fournit une méthode précise de mesure de ν_0 dans un champ donné H_0, et un grand nombre de moments nucléaires ont été déterminés [4]. La précision des mesures est limitée par l'erreur sur la détermination du champ magnétique utilisé et de la fréquence au centre de la raie.

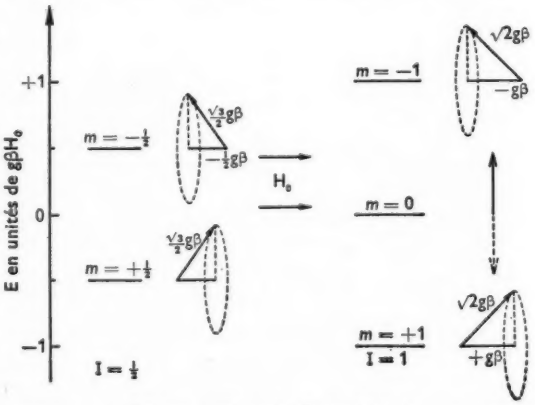


FIGURE 2 – *Niveaux d'énergie disponibles dans un champ magnétique pour les noyaux dont $I = \frac{1}{2}$ et $I = 1$.*

La précision en fréquence est définie par la largeur de la raie, qui est extrêmement fine dans les liquides; dans les solides, cependant, les raies sont souvent larges et peu utilisables pour des mesures. Une limitation importante se rattache au champ magnétique dans le noyau; il ne reste pas constant quelque soit le champ appliqué à cause de l'influence des électrons extérieurs. Cet effet est susceptible d'entraîner des erreurs dans la mesure des moments nucléaires, erreurs qui peuvent être de l'ordre de quelques millionièmes à un millième, mais l'étude de l'effet lui-même dans différentes molécules peut conduire à d'autres interférences importantes. Souvent les spectres se trouvent aussi compliqués par les interactions entre les noyaux eux-mêmes ou entre les noyaux et les électrons périphériques, et nous verrons plus loin comment ces interactions peuvent fournir d'utiles renseignements. Cependant, disons tout d'abord quelques mots sur l'appareil utilisé.

APPAREILLAGE

L'appareillage utilisé dans les expériences sur la résonance nucléaire magnétique est relativement simple. Il nécessite un gros aimant fournissant le champ H_0 et un ensemble électronique permettant de produire la radiation de fréquence radioélectrique et de mesurer son absorption par l'échantillon. L'équipement de radio-fréquence n'est pas très compliqué et sa construction suppose seulement une bonne connaissance des principes et des techniques de la radio-électricité. L'aimant peut être, soit un aimant permanent, soit un électro-aimant; chacun possède certaines qualités pour des applications particulières. Le champ magnétique utilisé ordinairement est de l'ordre de 3 000 à 12 000 gauss; il y a avantage à travailler avec le champ le plus élevé possible. Pour l'étude des raies larges, un petit aimant dont les pièces polaires ont 13 cm de diamètre et dont l'entrefer est de 5 cm, est très pratique. Pour mesurer les raies très fines des liquides, l'aimant doit fournir à travers l'échantillon un champ stable et homogène à moins d'une largeur de raie. Ce qui se traduit, lors des mesures en «haute résolution» dans le cas des liquides, par une homogénéité et une stabilité du champ de l'ordre de un centmillionième; on ne réalise actuellement ces exigences qu'avec de grands aimants de fabrication très soignée.

STRUCTURE DES SOLIDES ET DISTANCES INTERNUCLÉAIRES

Le noyau d'hydrogène ($I = \frac{1}{2}$), fixé d'une façon rigide dans un cristal, donne naissance à un champ magnétique local faible H_{loc}, dû à son moment magnétique μ. Un second noyau, voisin, est soumis alors à un champ total $(H_0 \pm H_{loc})$, le signe dépendant de l'orientation particulière du premier noyau dans le champ magnétique. H_{loc} est proportionnel à μ/d^3, où d est la distance entre les noyaux, le champ magnétique créé à une distance D d'un dipôle élémentaire étant en effet proportionnel à μ/D^3.

Un solide contenant des paires de noyaux d'hydrogène, tel qu'un sel hydraté, donnera donc un spectre de résonance du proton, c'est-à-dire un doublet; les deux composantes correspondent aux deux champs effectifs, $(H_0 + H_{loc})$ et $(H_0 - H_{loc})$ auxquels un noyau quelconque peut être soumis par interaction magnétique avec le noyau voisin.

On peut montrer que dans un solide les configurations triangulaires de noyaux donnent des courbes d'absorption présentant trois maxima aigus [5], ces maxima étant aplatis dans le cas d'arrangements tétraédriques [6]. La forme de la courbe peut donc être utilisée pour identifier l'arrangement des noyaux dans les cas simples; en outre, les largeurs étant proportionnelles à $1/d^3$, les distances internucléaires peuvent être également mesurées. La localisation précise des atomes d'hydrogène est si délicate par les méthodes couramment utilisées que cette dernière s'est révélée particulièrement pratique [7].

Les recherches sur le trifluorure de bore dihydraté [8] fournissent des exemples de l'emploi de la méthode. A l'état liquide, les mesures de conductivité et le spectre de Raman ont montré que cette substance pouvait être ionisée jusqu'à 20%, ceci suivant l'équation

$$BF_3.2H_2O \rightleftharpoons [BF_3OH]^- + H_3O^+$$

Dans l'état cristallin, la structure doit être totalement ionique, ou inversement. Dans ce dernier cas la résonance protonique correspondrait à un doublet élargi, dû aux paires de protons dans les molécules d'eau. Dans l'autre cas, la résonance protonique serait plus large et on se trouverait en présence de trois maxima, le maximum central étant le plus intense à cause de la composante fine de l'hydrogène relativement isolé dans $[BF_3OH]^-$. En fait, il a été montré que le trifluorure de bore di-hydraté donne un doublet en résonance protonique à 90° K, indiquant qu'il est passé à un état complètement non ionisé.

Ceci est en opposition avec ce qui se passe pour l'acide nitrique mono-hydraté qui est ionisé à

l'état liquide, à peu près au même titre que le trifluorure de bore di-hydraté:

$$HNO_3.H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

Il y a ionisation complète à l'état cristallin [9] et la résonance protonique présente trois maxima. Avec l'une et l'autre substance, on a trouvé que le refroidissement rapide du liquide donnerait un verre qui présenterait un spectre de résonance indiquant la présence simultanée de molécules ionisées et non ionisées.

Dans les cristaux contenant des groupements nucléaires plus compliqués, les raies d'absorption se fondent les unes dans les autres et l'on obtient une courbe non définie. J. H. Van Vleck [10] a montré qu'il existe une relation entre le carré de la largeur moyenne, ou moment du second ordre, de la courbe d'absorption, et la somme des inverses des puissances sixièmes des distances internucléaires dans le cristal. Souvent, il est possible d'utiliser cette relation pour localiser les atomes d'hydrogène dans un cristal lorsque les positions des autres atomes ont été déterminées aux rayons X, ou lorsque le degré de symétrie est élevé. Les mesures de longueur des liaisons hydrogène ont été effectuées par cette méthode sur les ions NH_4^+ [6], PH_4^+ [11], BH_4^- [12] et NH_2^- [13]. L'atome d'hydrogène a été localisé dans les liaisons hydrogène de l'ion HF_2^- et du fluorure d'hydrazine. Dans le premier cas [14], on a trouvé que l'atome d'hydrogène était placé entre les deux atomes de fluor; dans le second, la distance N–H est 1,075 Å tandis que la distance H–F est 1,542 Å [15].

Quand on étudie la résonance de noyaux pour lesquels $I > \frac{1}{2}$, la largeur de la raie peut être déterminée par un type d'interaction plus efficace que ce qui a été considéré précédemment. Les noyaux de spins plus grands que $\frac{1}{2}$ possèdent habituellement un moment quadrupolaire électrique et un moment dipolaire magnétique. Le moment quadrupolaire est dû à la répartition asphérique de la charge positive dans le noyau; la charge peut être distribuée suivant un ellipsoïde allongé ou aplati dans la direction de son axe; c'est ce qui détermine le signe du moment quadrupolaire électrique.

Dans un champ électrique uniforme, l'énergie du moment quadrupolaire est indépendante de son orientation, mais si le champ électrique a un gradient — ce qui pourrait résulter, par exemple, d'un arrangement asymétrique d'autres atomes dans la molécule — alors l'énergie du noyau sera plus faible dans certaines orientations que dans d'autres. Par exemple, un noyau à distribution de charge très allongée préférera s'orienter vers la région de potentiel positif le plus faible dans un champ électrique non uniforme. L'énergie du noyau due à son orientation angulaire est de la forme:

$$\text{Moment quadrupolaire} \times \text{gradient de champ} \times [3m^2 - I(I+1)]$$

et doit être ajoutée ou retranchée des niveaux d'énergie magnétique suivant le signe du terme $[3m^2 - I(I+1)]$. Quelques niveaux magnétiques sont alors élevés et d'autres abaissés, puisque $m = I, I-1, \ldots, 0, -1, \ldots, -I$. Ceci est illustré figure 3, pour un noyau $I = 3/2$. L'énergie des niveaux pour lesquels $m = \pm 3/2$ augmente par suite de l'interaction quadrupolaire; celle des niveaux pour lesquels $m = \pm\frac{1}{2}$ décroît. Les niveaux d'énergie nucléaire caractérisés par les différentes valeurs de m ne sont plus équidistants et au lieu d'une raie d'absorption, on observe plusieurs raies — dans ce cas, trois. Cette interaction quadrupolaire peut être calculée à partir de la distance entre les raies de résonance nucléaire; c'est le produit du gradient de champ électrique au point où se trouve le noyau, par le moment quadrupolaire nucléaire. Si l'un de ces paramètres est connu, l'autre peut être calculé. Malheureusement, les moments quadrupolaires nucléaires ne sont pas connus avec grande précision, mais dans quelques cas, la mesure de ces effets dans des cristaux uniques fournit des renseignements extrêmement précis sur la structure du cristal [16, 17].

MOUVEMENT MOLÉCULAIRE DANS LES SOLIDES

Souvent on a trouvé que la largeur et la forme

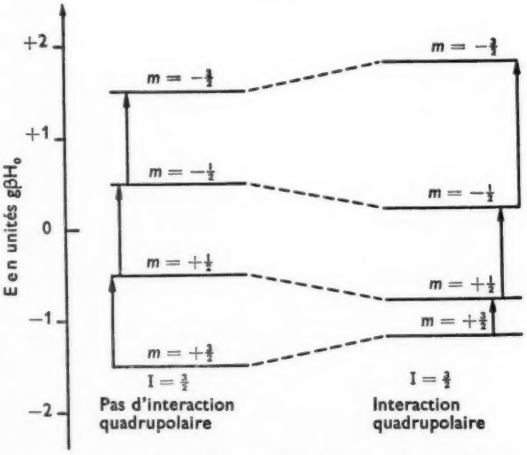


FIGURE 3 – *Energie du noyau dans un champ électrique non-uniforme, avec ou sans interaction quadrupolaire.*

des raies d'absorption dans les spectres de résonance nucléaire magnétique des solides dépendent de la température; la largeur des raies d'absorption se rétrécit d'autant plus rapidement que la température augmente. Les champs magnétiques qui prennent naissance au voisinage des noyaux se trouvent évidemment réduits lorsque la température s'élève. Le mécanisme habituel de ce phénomène s'explique par le mouvement moléculaire dans les solides qui égalise plus ou moins les interactions. Le mouvement moléculaire est en général un obstacle à la réorientation parmi un certain nombre de positions stables; de la forme et de la largeur de la raie aux hautes températures, on déduit la nature du mouvement. Par exemple, il a été montré [18] qu'à 93° K, le mouvement du groupe CH_3 de l'acétonitrile dans le solide, est gêné ou interdit suivant l'axe C–C, et que dans le sulfate d'hydrazine, l'ion $N_2H_6^{++}$ se réoriente suivant l'axe N–N à température ambiante [19]. Le mouvement survenant lors de la diffusion interne peut aussi entraîner un rétrécissement des raies de résonance nucléaire.

Des renseignements complémentaires concernant le mouvement moléculaire peuvent être tirés de l'étude de ce qu'on appelle «le temps de relaxation, ou de corrélation, spin-réseau» T_1 du noyau. Ceci définit l'intervalle de temps nécessaire à un noyau pour échanger un quantum d'énergie avec son voisinage immédiat. Un noyau de spin $I = \frac{1}{2}$, occupant l'un de ses niveaux d'énergie permis dans un champ magnétique, ne prend part à aucune interaction qui puisse changer son orientation à l'intérieur de la molécule ou du cristal dont il fait partie, sauf à celle résultant de son propre moment magnétique. Son niveau d'énergie, ou son orientation, peuvent alors changer sous l'influence d'un champ magnétique oscillant à une fréquence proche de la fréquence de résonance. Il a été montré que le coefficient d'émission spontanée, pour un noyau dans un niveau supérieur d'énergie, est très faible, mais on a trouvé expérimentalement que l'existence temporelle des noyaux d'un niveau donné varie dans de larges limites, allant de 10^{-4} seconde à plusieurs heures; ces durées sont exprimées en fonction de T_1.

Si, dans un solide, les molécules oscillent parmi un certain nombre de positions de rotation permises, l'intensité des champs locaux engendrés par les noyaux d'une molécule et soumis également aux noyaux voisins, sera fluctuante. Ordinairement, il y aura toute une étendue de fréquences de fluctuations du champ avec un maximum pour une certaine fréquence. La composante de ce domaine de fréquences, qui est proche de la fréquence de résonance des noyaux voisins, induira dans ceux-ci certaines transitions; il pourra se produire alors un échange d'énergie entre les niveaux d'énergie nucléaire magnétique et le mouvement moléculaire. Ce procédé est d'autant plus efficace que les fluctuations du champ local sont plus intenses dans le voisinage de la fréquence de résonance.

La fréquence de vibration à laquelle une réorientation moléculaire se produit dans un solide, croît en général avec la température, de même que la fréquence correspondant au maximum d'intensité des fluctuations de champ local. Ainsi la relaxation des noyaux suivant ce mécanisme est la plus effective lorsque la température du cristal est telle que le maximum d'intensité des fluctuations de champ local correspond à la fréquence de résonance des noyaux; dans ces conditions, le temps de relaxation observé, T_1, est très court. Si on abaisse la température à partir de ce point, les fluctuations de champ local décroissent et leur intensité maximum glisse vers des fréquences plus basses, plus éloignées de la fréquence de résonance. La relaxation des noyaux devient moins effective, et par conséquent T_1 augmente. De même, aux hautes températures, l'intensité maximum dans le spectre des fluctuations de champ local dues au mouvement moléculaire, glisse vers des fréquences plus hautes que la fréquence de résonance; à nouveau, la relaxation devient moins effective et, à nouveau, T_1 augmente. La courbe donnant T_1 en fonction de la température pour ces solides indique un minimum de T_1 pour une température à laquelle le spectre de fréquences du mouvement moléculaire est distribué de telle façon qu'un maximum d'intensité apparaisse au voisinage de la fréquence de résonance.

Une étude des variations de T_1 avec la température permet donc de calculer comment la fréquence du mouvement moléculaire varie avec la température. Si l'on suppose que le mouvement moléculaire est gêné par une barrière de potentiel de hauteur V_0, on pourra s'attendre à ce que le nombre de molécules susceptibles de franchir la barrière soit proportionnel à $\exp.(-V_0/RT)$, et ainsi, des variations de la fréquence de réorientation avec la température, il est possible de calculer la hauteur de la barrière s'opposant au mouvement. Il a été montré [20], à partir des changements observés dans T_1 avec la température, que dans le benzène cristallisé, les molécules sont gênées dans leur réorientation autour de leurs axes senaires. La fréquence de réorientation des

molécules varie logarithmiquement avec la température, d'environ 10^4 sec^{-1} à 85° K, à 10^{11} sec^{-1} au voisinage du point de fusion, correspondant à une barrière de potentiel de 3,7 ± 0,2 kcal/mole.

La diffusion interne indique également un mécanisme de rétrécissement de la largeur de raies d'absorption et de réduction de T_1. Son effet est significatif dans le cyclohexane solide [21]; dans les métaux alcalins [22], les changements importants de largeur de raie peuvent être interprétés de cette façon.

LARGEUR DES RAIES DANS LES LIQUIDES

Lorsqu'un solide est fondu ou dissout dans un solvant, le mouvement moléculaire dans le liquide est si intense qu'il y a égalisation complète de toutes les interactions d'élargissement étudiées jusqu'à présent, et on peut observer des raies d'absorption très fines. Les largeurs de raies dans les liquides varient de 10^{-4} gauss environ à plusieurs gauss, suivant les circonstances.

Un système à une phase solide et une phase liquide donnera un spectre de résonance nucléaire comprenant une raie large superposée à une raie fine. Il est particulièrement simple de mesurer l'intensité de la composante fine dans le spectre; elle est due au liquide et on en déduit le nombre de noyaux dans la phase liquide. La composante liquide d'un mélange solide-liquide, notamment le taux de la condensation dans les matériaux, peut donc être estimée facilement du point de vue quantitatif.

Dans les liquides, la valeur moyenne des champs magnétiques locaux reste nulle par suite des mouvements moléculaires répartis au hasard; ceux-ci ne peuvent donc pas contribuer à la largeur de la raie, qui est maintenant dominée par les phénomènes de relaxation. Si on considère T_1 comme la durée d'existence d'un noyau dans un niveau d'énergie donné, le principe d'incertitude d'Heisenberg prévoit un élargissement du niveau d'énergie suivant approximativement l'équation

$$\Delta E \times T_1 = h\Delta\nu \times T_1 \simeq h/2\pi$$

Cette équation n'est pas très précise parce que le niveau d'énergie se trouve élargi également par d'autres facteurs, mais elle donne un ordre de grandeur correct. Dans la plupart des liquides organiques, la valeur de T_1 pour les protons est de quelques secondes, ainsi on observe des largeurs de raies correspondant à 2×10^{-4} gauss environ. Dans les liquides visqueux, tels que la glycérine, le spectre des fluctuations de champ magnétique local dues au mouvement brownien des noyaux dans les molécules, présente sa région d'intensité maximum à des fréquences plus hautes que dans les liquides plus fluides; les composantes du spectre au voisinage de la fréquence de résonance nucléaire sont plus intenses pour les liquides visqueux que pour les liquides plus fluides. On en déduit que les liquides visqueux ont des temps de relaxation nucléaire assez courts et les raies de résonance protonique se trouvent élargies de façon correspondante. Si le noyau possède un moment quadrupolaire électrique, le temps de relaxation nucléaire peut être très court. Si le noyau d'un atome dans une molécule est soumis à un gradient de champ électrique résultant de l'arrangement des atomes voisins, il peut se produire un couplage quadrupolaire fort avec le noyau de l'atome central.

Comme la molécule s'agite dans le liquide, l'interaction quadrupolaire entraîne le noyau avec la molécule et le réoriente dans le champ magnétique suivant une autre position permise. Cet effet peut abréger considérablement le temps de relaxation et conduire à élargir les raies de résonance nucléaire. Quand une modification survient dans la molécule améliorant la symétrie du voisinage du noyau, l'interaction quadrupolaire est moins importante, T_1 augmente et la largeur des raies de résonance diminue. Par exemple, la raie de résonance du chlore de l'ion symétrique ClO_4^- en solution aqueuse est beaucoup plus fine que celle du chlore de l'ion ClO_3^- [23].

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES

La fréquence à laquelle apparaît la raie de résonance nucléaire est donnée par l'équation $h\nu_0 = \mu H_0/I$. Ici H_0 est le champ magnétique auquel est effectivement soumis le noyau, et, comme il a été indiqué, n'est pas tout à fait égal au champ appliqué par l'aimant à l'échantillon (H_{appl}). Deux facteurs modifient le champ appliqué pour donner le champ résultant H_0; tous les deux sont induits par le champ appliqué dans les nuages électroniques de la molécule. Ils sont alors proportionnels au champ appliqué et on peut écrire:

$$H_0 = H_{appl}(1 - a + b)$$

Le premier terme, a, est négatif et se rapporte au diamagnétisme induit par H_{appl} dans les électrons moléculaires. C'est une propriété de la matière à l'état non divisé, d'être le siège de courants induits dans les nuages d'électrons lorsqu'elle est placée dans un champ magnétique; ces courants engendrent un moment magnétique faible qui s'oppose au champ appliqué. Cet effet réduit le champ magnétique au voisinage du noyau et c'est

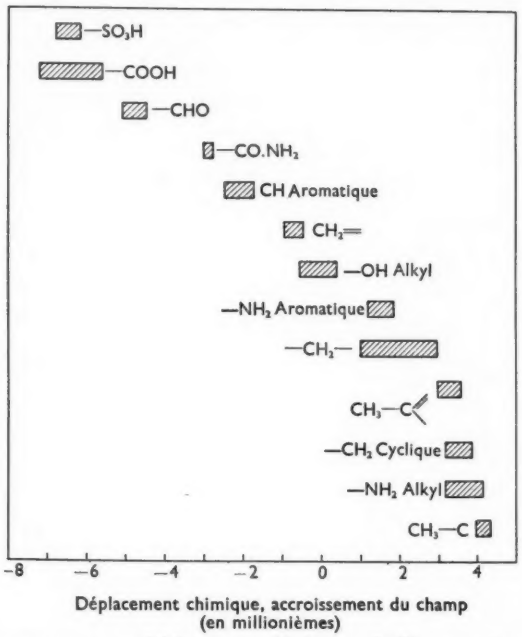


FIGURE 4 – *Déplacements chimiques relatifs aux groupements fonctionnels.*

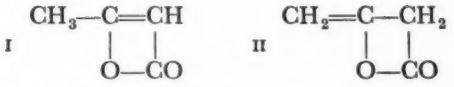
pour cette raison qu'on attribue à a le signe négatif. Le second effet induit par le champ magnétique est un quantum mécanique; il peut être considéré comme un découplage faible des électrons de valence, lesquels sont normalement accouplés. Quand les électrons sont par paires, leurs spins sont opposés et par conséquent, les moments magnétiques associés s'annulent l'un l'autre. Le champ magnétique appliqué induit une faible déviation à partir de ce couple parfait de spins. Un moment paramagnétique résultant est induit, et augmente le champ effectif au voisinage du noyau, ainsi on attribue le signe positif à b, qui est appelé «paramagnétisme indépendant de la température». Les deux effets sont induits par le champ et lui sont proportionnels; il n'est malheureusement pas possible de les séparer expérimentalement. Leur effet combiné peut s'écrire:

$$H_0 = H_{\text{appl}}(1 - a + b) = H_{\text{appl}}(1 - c)$$

On a trouvé expérimentalement que la fraction c varie de façon précise avec la distribution particulière d'électrons ou le milieu chimique du noyau.

Il s'ensuit que dans un champ magnétique appliqué donné, la raie de résonance nucléaire apparaît à une fréquence qui varie avec c et donc avec le milieu chimique du noyau. Une goutte d'alcool, par exemple, présente trois raies de résonance protonique dont les intensités sont dans les rapports 3, 2, 1. Les trois raies viennent respectivement des protons de groupement méthyl, méthylène, et hydroxyl; leurs intensités sont proportionnelles au nombre de protons dans chaque groupement. Les positions caractéristiques des raies de résonance se rapportent à ce qu'on appelle «déplacements, ou glissements, chimiques»; ils s'expriment par la fraction du champ correspondant au déplacenent de la résonance à partir d'une origine arbitraire. Les déplacements chimiques des raies de résonance du proton peuvent être reliés aux groupements fonctionnels dans lesquels les protons apparaissent; la figure 4 montre quelques exemples [24]. Dans le spectre de résonance nucléaire magnétique d'une substance inconnue, certains groupements peuvent être identifiés, et souvent, leur nombre relatif peut être déterminé à partir des intensités relatives des raies. Pour les protons, les déplacements sont de l'ordre de quelques millionièmes, mais pour d'autres noyaux l'effet peut être plus important; les composés du cobalt, par exemple, présentent des déplacements de l'ordre de 1%. La relation entre les déplacements et le milieu chimique fournit une méthode très puissante pour l'étude des structures moléculaires, et ceci est particulièrement exploité en chimie organique.

Une étude du diketène, par exemple, illustre les possibilités de la méthode. La structure de cette substance a été recherchée au moyen d'un grand nombre de méthodes tant physiques que chimiques, et deux formules pourraient expliquer les observations expérimentales



La structure I donnerait deux raies de résonance protonique; l'une d'intensité 3 du groupement CH_3, et l'autre d'intensité 1 du groupement CH. La structure II donnerait deux raies d'égale intensité, dues à chacun des groupements CH_2. En fait, une goutte de diketène liquide montre deux raies de résonance protonique d'intensités égales dans des positions correspondant à la structure II, laquelle a été ainsi clairement identifiée [25]. Récemment, Allinger [26] a mesuré le spectre de résonance nucléaire magnétique de l'acide helvolique et de quelques-uns de ses dérivés. Bien que ce soit un composé complexe possédant 32 atomes de carbone, le spectre a fourni un renseignement crucial qui a conduit à l'élucidation finale de sa structure. Les déplacements chimiques peuvent être étudiés sur un grand nombre d'autres noyaux

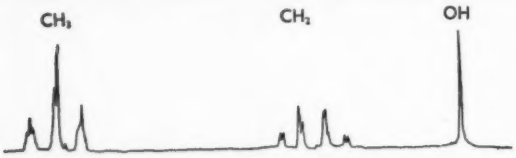
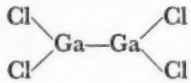


FIGURE 5 – *Spectre de résonance protonique de l'alcool éthylique à 30 Mc/s; on voit les structures fines résultant de l'interaction de deuxième ordre.*

et utilisés dans le diagnostic et l'analyse. R. Freeman et R. E. Richards [27] ont étudié la résonance du gallium dans le dichlorure de gallium. Cette substance est dimère et diamagnétique, et sa formule pourrait s'écrire de deux façons:

I 

II $Ga^{+}[GaCl_4]^{-}$

Le liquide présente deux raies de résonance du gallium, montrant qu'il contient deux différentes espèces d'atomes de gallium, ceci confirme les mesures en spectre Raman qui ont été interprétées [28] d'après la structure II.

INTERACTION DES MULTIPLETS

En utilisant un pouvoir séparateur plus important, les trois raies principales de résonance protonique de l'alcool éthylique (des groupes méthyl, méthylène et hydroxyl) montrent des structures fines (figure 5). Ceci est dû à une faible interaction et fournit encore de précieux renseignements. La molécule la plus élémentaire dans laquelle peut se produire une interaction de multiplets est HD. Le proton a un nombre quantique de spin $I = \frac{1}{2}$ et le deuteron, $I = 1$; donc le proton peut adopter deux, et le deuteron trois orientations permises dans le champ magnétique. Dans l'étude des déplacements chimiques, il a été expliqué que le champ magnétique pouvait induire un faible découplage des électrons de valence et les rendre faiblement paramagnétiques. Le champ appliqué H_{appl} induit ce paramagnétisme indépendant de la température d'une façon uniforme à travers la molécule, mais le champ local du proton produit un effet additionnel dans les électrons de liaison, ce qui modifie très légèrement le champ auquel est soumis le deuteron. Cet effet additionnel dépend de celle des deux orientations possibles adoptée par le noyau d'hydrogène; les deuterons se trouvent dans l'un des deux champs et par conséquent la résonance du deuteron est un doublet. De la même façon les protons sont soumis à un champ qui est modifié par le paramagnétisme induit dans les électrons de liaison par le deuteron. Ce champ induit a trois valeurs, correspondant aux trois orientations que peut adopter le deuteron; par conséquent la résonance du proton est un triplet. La multiplicité des raies de résonance d'un noyau ou d'un groupe de noyaux représente donc le nombre d'orientations possibles pour les noyaux adjacents.

RÉFÉRENCES

[1] PURCELL, E. M., TORREY, H. C. et POUND, R. V. *Phys. Rev.*, **69**, 37, 1946.
[2] BLOCH, F., HANSEN, W. W. et PACKARD, M. E. *Ibid.*, **69**, 127, 1946.
[3] RABI, I. I., MILLMAN, S., KUSCH, P. et ZACHARIAS, J. R. *Ibid.*, **55**, 526, 1939.
[4] WALCHLI, H. E. U.S. Atomic Energy Commission Report, ORNL 1469, 1953, Supplement 1955.
[5] ANDREW, E. R. et BERSOHN, R. *J. chem. Phys.*, **18**, 159, 1950.
[6] BERSOHN, R. et GUTOWSKY, H. S. *Ibid.*, **22**, 651, 1954.
[7] RICHARDS, R. E. *Quart. Rev. chem. Soc., Lond.*, **10**, 480, 1956.
[8] FORD, P. T. et RICHARDS, R. E. *J. chem. Soc.*, 3870, 1956.
[9] RICHARDS, R. E. et SMITH, J. A. S. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1261, 1951.
[10] VAN VLECK, J. H. *Phys. Rev.*, **74**, 1168, 1948.
[11] PRATT, L. et RICHARDS, R. E. *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 670, 1954.
[12] FORD, P. T. et RICHARDS, R. E. *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 230, 1955.
[13] FREEMAN, R. et RICHARDS, R. E. *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 802, 1956.
[14] WAUGH, J. S., HUMPHREY, F. B. et YOST, D. N. *J. phys. Chem.*, **57**, 486, 1953.
[15] DEELEY, C. M. et RICHARDS, R. E. *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 560, 1954.
[16] POUND, R. V. *Phys. Rev.*, **79**, 685, 1950.
[17] PETCH, H. E., CRANNA, N. G. et VOLKOFF, G. M. *Canad. J. Phys.*, **31**, 837, 1953.
[18] GUTOWSKY, H. S. et PAKE, G. E. *J. chem. Phys.*, **18**, 162, 1950.
[19] DEELEY, C. M., LEWIS, P. et RICHARDS, R. E. *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 556, 1954.
[20] ANDREW, E. R. et EADES, R. G. *Proc. roy. Soc.*, *A*, **218**, 537, 1953.
[21] *Idem. Ibid.*, *A*, **216**, 398, 1953.
[22] NORBERG, R. E. et SLICHTER, C. P. *Phys. Rev.*, **83**, 1074, 1951.
[23] WERTZ, J. *J. phys. Chem.*, **61**, 51, 1957.
[24] MEYER, L. H., SAIKA, A. et GUTOWSKY, H. S. *J. Amer. chem. Soc.*, **75**, 4567, 1953.
[25] BADER, A. R., GUTOWSKY, H. S., WILLIAMS, G. A. et YANKWICH, P. E. *Ibid.*, **78**, 2385, 1956.
[26] ALLINGER, N. L. *J. org. Chem.*, **21**, 1180, 1956.
[27] FREEMAN, R. et RICHARDS, R. E. (Sous presse.)
[28] WOODWARD, L. A., GARTON, G. et ROBERTS, H. L. *J. chem. Soc.*, 3723, 1956.

Les électrolytes des tissus végétaux

par R. N. ROBERTSON

L'étude de l'absorption des électrolytes par les tissus végétaux a donné lieu à des recherches considérables non seulement du fait de son importance du point de vue de la nutrition minérale des plantes mais aussi parce que les simples concepts de la chimie ne permettent pas une explication évidente de son mécanisme. A ce sujet, le point le plus important est la capacité des cellules de la plante d'accumuler des sels contre une déperdition de concentration et leur pouvoir de choisir entre des ions différents.

La simple image de la cellule végétale présente une paroi cellulosique perméable non-vivante entourant la portion vivante de la cellule, le cytoplasme, qui lui-même entoure une vacuole non-vivante renfermant des substances en solution avec une quantité minime de matière colloïdale. Le cytoplasme est une matrice ou gel dans lequel sont inclus des corpuscules décelables au microscope. Ces corpuscules sont constitués d'un noyau, de plastides qui, dans les cellules vertes, renferment la chlorophylle, et de mitochondries (figure 4). Le microscope électronique permet parfois de déceler des corpuscules plus petits appelés microsomes, mais ceux-ci proviennent peut-être d'une modification de structure au cours de la fixation d'un réseau endoplasmique [11]. Cette structure cellulaire élabore en quelque sorte une concentration interne de matière dissoute, absorbe des ions contre la déperdition de concentration et les retient dans la cellule. Par exemple, un gramme de tissu de carotte absorbera en 48 heures environ presque tous les sels renfermés dans 17 ml de KCl (0,005 M). Pendant ce temps la concentration en KCl du tissu de la plante s'élévera à 17 fois la concentration externe originelle et à environ 1000 fois la concentration externe finale. Il est évident qu'une parfaite connaissance de la structure de la cellule est essentielle pour comprendre comment l'énergie est dépensée pour l'absorption du sel contre la déperdition de concentration et comment le sel absorbé est retenu par la cellule.

Les premières études sur l'absorption des non-électrolytes (en particulier les travaux de E. Overton [20]) laissaient supposer que les substances plus liposolubles qu'hydrosolubles étaient absorbées plus aisément que les substances de même poids moléculaire mais relativement moins solubles dans l'huile. Cette hypothèse conduisit à l'idée que les cellules vivantes étaient entourées d'une membrane au travers de laquelle passeraient plus facilement les substances solubles lipophiles ou hydrophobes. Cette idée fut reprise et étudiée très en détail par R. Collander [5], J. F. Danielli [7] et d'autres. Le comportement d'un grand nombre de cellules fit supposer que les membranes sont formées de molécules lipoïdiques orientées dont probablement deux ou trois seulement par leur épaisseur empêchent le passage des molécules et des ions hydrophiles. Il ne semble pas que la cellule végétale fasse exception à la règle générale que la pénétration des non-électrolytes est contrôlée par une telle membrane. Quoique les observations n'aient pas mentionné quelle partie de la cellule était traversée par les substances dissoutes, il fut supposé sur des preuves insuffisantes, que la membrane se trouvait à la surface du cytoplasme adjacent à la paroi cellulosique. Toutefois, une membrane de structure similaire et offrant par conséquent une résistance élevée au mouvement des substances hydrophiles pourrait se trouver à la face interne entre le cytoplasme et la vacuole. Depuis une dizaine d'années de nombreux botanistes croient qu'il existe une membrane très résistante à la surface externe du cytoplasme et une autre à la surface de la vacuole. D'autres auteurs n'ont jamais admis la théorie de l'existence d'une membrane très résistante hors du cytoplasme, et récemment se sont accumulées les preuves qu'une telle membrane n'existe pas.

Pendant quelques années, les botanistes de Cambridge ont pensé que la surface du cytoplasme renfermait des espaces pleins d'eau contigus à d'autres espaces pleins d'eau de la paroi cellulaire et des groupes d'espaces intercellulaires. En 1948, G. E. Briggs et R. N. Robertson [2] ont signalé que la diffusion des sels et des plus grosses molécules dans le tissu de la carotte était limitée aux régions hors des vacuoles mais pas nécessairement hors du cytoplasme. En vérité, la nature de la différence de potentiel lorsqu'un sel diffuse d'un côté d'une tranche de carotte à l'autre côté, laissa supposer que la diffusion se faisait dans un

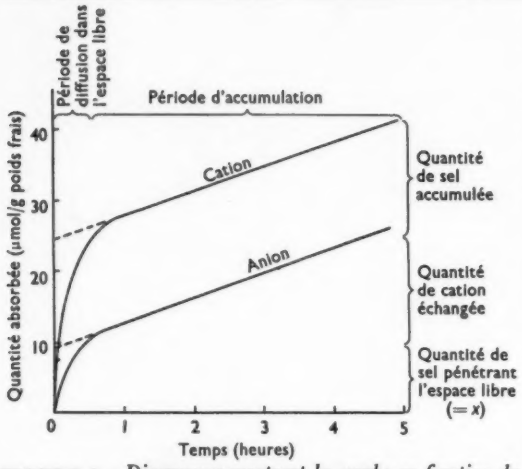


FIGURE 1 – *Diagramme montrant la courbe en fonction du temps de la diffusion dans l'espace libre, l'échange de cations, et l'accumulation.*

tissu renfermant un grand nombre d'anions fixes, tels que cela se produisait, soit dans le cytoplasme, soit dans la paroi. La portion de cellule ou de tissu dans laquelle le soluté d'une solution externe peut pénétrer aisément prit à Cambridge le nom d'«espace libre».

Le concept d'espace libre implique que la paroi et le cytoplasme de la cellule permettent la diffusion libre entre les phases aqueuses du cytoplasme et la solution externe (figure 1). L'observation courante selon laquelle, par apport externe, les intermédiaires du métabolisme pénètrent aisément au lieu de la réaction qui les concerne concorde avec ce point de vue. Par exemple, les tissus végétaux réagiront aisément à l'application externe d'acides du cycle Krebs, montrant par là même que ceux-ci se déplacent rapidement dans le cytoplasme. Puisque cet espace ne peut être mesuré à moins que ses propriétés relatives à la méthode de mesure soient définies, on a créé le concept d'«espace libre apparent» [1, 3, 4, 9, 13–15].

L'espace libre apparent peut être mesuré de différentes manières mais pour le but cherché, il suffit de le définir. Si X est la quantité calculée de soluté (non-électrolyte ou ion) que peut prendre l'espace libre de la cellule ou du tissu dans une solution de concentration C, X/C représente l'espace libre apparent. En d'autres termes, l'espace libre apparent est le volume par lequel l'espace libre du tissu arrive à diluer la solution appliquée.

Lorsque les électrolytes sont utilisés comme le soluté pour mesurer l'espace libre apparent, l'espace libre se comporte comme s'il contenait des anions non-mobiles équilibrés par des cations mobiles, métalliques pour la plupart. D'après les lois d'équilibre de Donnan, les anions non-mobiles devraient exclure les anions mobiles et ainsi la pénétration des anions de la solution externe serait restreinte. D'un autre côté, puisque les cations de la solution externe peuvent être remplacés par les cations de l'espace libre, la fixation de cations sera souvent en grand excès par rapport aux anions. Si nous avions affaire à un simple système de Donnan, les concentrations des deux ions seraient calculées d'après les équations suivantes:

$$[Cl^-]_i = \tfrac{1}{2}\sqrt{(a^2 + 4C_a{}^2)} - \tfrac{1}{2}a$$
$$[K^+]_i = \tfrac{1}{2}\sqrt{(a^2 + 4C_a{}^2)} + \tfrac{1}{2}a$$

où $[Cl^-]_i$ et $[K^+]_i$ représentent respectivement les concentrations internes en anions et cations mobiles, C_a la concentration externe de sel (supposée constante) et a la concentration en anions non-mobiles. Le rapport de la concentration externe avec la concentration interne serait telle que le montre la figure 2. Dans la cellule végétale, l'espace libre renferme un certain nombre d'ions différents non-mobiles et mobiles, mais les cations mobiles qui peuvent être remplacés par les cations d'un sel appliqué extérieurement, sont toujours en excès par rapport aux anions mobiles. Une telle différence entre le mode d'absorption des anions et des cations par l'espace libre entraîne le

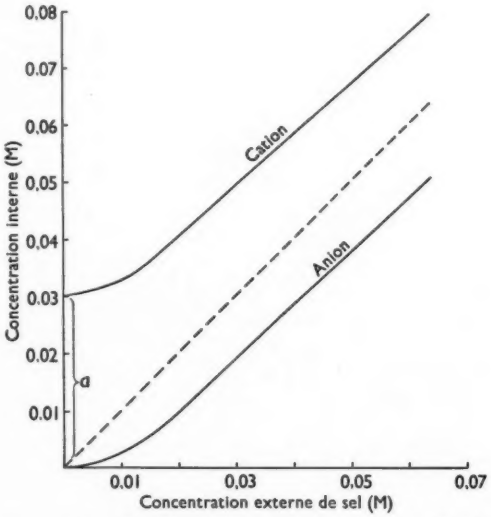


FIGURE 2 – *Graphique montrant la concentration d'équilibre de cations et d'anions mobiles dans une phase renfermant des anions non-mobiles* (a) *en fonction de la concentration de sels dans la solution externe.*

rapport habituel de fixation décrit sur la figure 1. Ainsi, si la pénétration des cations est utilisée pour calculer l'espace libre apparent, les chiffres obtenus sont plus élevés que ceux qui sont calculés d'après la fixation d'anions.

La surface de la cellule végétale consiste en un gel échangeur de cations semblable à une résine échangeuse de cations qui filtre à la fois à travers la paroi cellulaire et le cytoplasme, ces phénomènes ayant des conséquences diverses qu'il faut examiner. Les propriétés du système dépendent de la concentration des anions non-mobiles (*a*), mais il est difficile d'estimer cette concentration. Les premiers essais pour l'estimer d'après des modifications dans les différences de potentiel au travers des cellules ou tissus, en modifiant la teneur en sels, sont d'un ordre de grandeur trop faible, aucun compte n'étant tenu des ions bivalents du cytoplasme et de la paroi. Une seconde méthode consiste à estimer le rapport entre la concentration interne et externe d'un ion donné: puisque les ions bivalents sont plus efficaces que les monovalents pour échanger les ions déjà présents, les rapports devraient être basés sur les résultats obtenus avec les cations bivalents. Les calculs [3, 24] suggèrent que la valeur de *a* pourrait atteindre 0,4–0,6M.

De nombreux aspects du concept de l'espace libre de la paroi cellulaire et du cytoplasme ne peuvent être discutés ici, mais l'idée importante est que le cytoplasme est un gel ayant une rigidité structurelle due aux micelles des protéines du cytoplasme. Les anions non-mobiles font partie du cadre structurel qui renferme une grande quantité de cations mobiles et une faible quantité d'anions mobiles. Pendant que ce système s'adapte à l'égard d'une adjonction de sels, commence le processus d'accumulation.

L'«accumulation», nom donné aux résultats du transport actif contre la déperdition de concentration, ne ressemble pas au mélange physique du cytoplasme et de la solution externe dont il vient d'être parlé. Quoique le processus débute de manière précoce dans l'ajustement physique entre la cellule, le cytoplasme et la solution externe, l'accumulation continue pendant des heures avec une très petite modification de vitesse, même si la concentration interne augmente par rapport à la concentration externe. Dans des solutions diluées, la vitesse d'accumulation croît en fonction d'un accroissement de concentration externe mais devient indépendante de la concentration dans des solutions plus concentrées (figure 3). La vitesse d'accumulation croît avec la température laissant supposer que ce phénomène dépend d'un processus chimique. Puisque ce processus est fonction d'une dépense d'énergie de la cellule, tout mécanisme proposé doit être en rapport avec la respiration par laquelle la cellule puise son énergie. Les essais de description du processus respiratoire ont conduit à une meilleure compréhension des phénomènes sans toutefois, jusqu'à présent, en donner une explication probante. Il a été déjà prouvé que la respiration de certains tissus qui avaient été lavés pendant quelque temps dans l'eau pouvait être augmentée par l'addition de sels; ainsi par exemple, la vitesse d'ingestion d'oxygène augmente de 70 à 100% après addition de KCl (0,01 M). Cet accroissement respiratoire fut à l'origine appelé respiration anionique [19], mais le terme «respiration saline» semble plus approprié. Certaines conditions qui modifient la vitesse de cette respiration saline modifient proportionnellement la vitesse d'accumulation. Des inhibiteurs, tel le cyanure, qui arrêtent la respiration saline sans empêcher la respiration basale ou fondamentale dans l'eau, arrêtent complètement l'accumulation. Le fait que la respiration saline soit stoppée par l'oxyde de carbone dans l'obscurité mais non à la lumière montre qu'elle est catalysée par l'oxydase du cytochrome. Il semble donc que l'énergie dans ce processus dépende d'une certaine partie du système respiratoire qui est normalement contrôlée par l'oxydase du cytochrome.

Si l'énergie est nécessaire pour une accumulation continue contre la déperdition de concentration, le même mécanisme ne semble pas nécessaire pour maintenir la concentration une fois

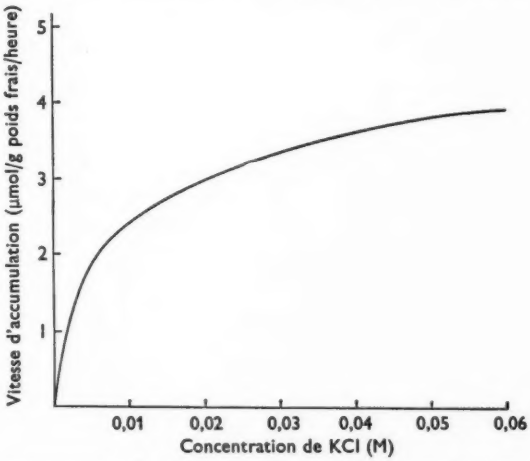


FIGURE 3 – *Graphique montrant le rapport entre la vitesse d'accumulation dans du tissu d'une tranche de carotte et la concentration de la solution externe* [23].

qu'elle a été établie. Ainsi, lorsque l'oxydase du cytochrome est inhibée par le gaz carbonique ou le cyanure, le sel qui s'est accumulé ne coule pas vers l'extérieur. Ceci implique que le sel qui s'est accumulé a été transporté vers une région de la cellule d'où il ne peut s'échapper rapidement. Dans des plantes comme *Nitella* qui ont des cellules anormalement grandes, il est possible d'ôter le suc de la vacuole avec un minimum de contamination par le cytoplasme. Des analyses de ce suc montrent que cette accumulation a entraîné un accroissement de la concentration saline à l'intérieur de la vacuole: ce phénomène fait supposer que l'énergie est nécessaire pour permettre au sel de traverser le cytoplasme et la membrane très résistante qui entoure la vacuole.

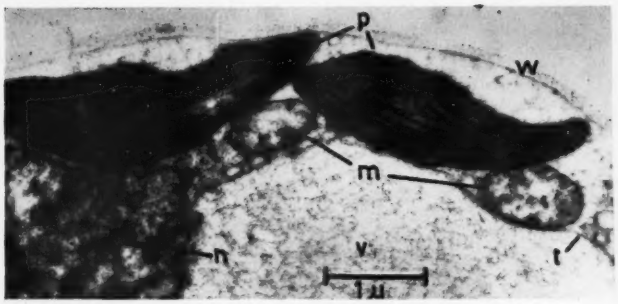
Il y a quelques années, Lundegårdh [17], impressionné par le fait que le mécanisme d'accumulation dépendait d'un mode respiratoire type cytochrome et que les cations s'échangeaient aisément dans les cellules végétales, suggéra que le mécanisme pourrait être un système transporteur d'anions dépendant directement du cytochrome. Son hypothèse, dans sa forme la plus simple, était que le système cytochrome qui transporte les électrons des substrats du système respiratoire vers l'oxygène moléculaire à la surface de la cellule, pourrait fonctionner comme un transporteur d'anions vers le centre de la cellule, c'est-à-dire que la charge unitaire négative sous forme d'anion est transportée dans la direction opposée vers la charge unitaire négative sous forme d'électron. Si tel est le mécanisme, la vitesse maxima d'accumulation se produirait quand un anion est transporté dans la cellule pour chaque électron transporté vers l'oxygène moléculaire. Lundegårdh pensait que les ions hydrogène libérés du substrat en même temps que l'électron passant au système cytochrome feraient l'échange avec les cations dans la solution externe. En 1948, on a montré [22] que la vitesse d'accumulation des sels approchait et ne dépassait pas la vitesse calculée à laquelle se déplacent les électrons dans le système cytochrome.

Depuis l'hypothèse originale émise par Lundegårdh, nous avons acquis une notion plus exacte de l'emplacement intra-cellulaire des enzymes qui seraient mises en jeu dans un tel mécanisme. A l'origine, Lundegårdh pensait qu'une membrane de molécules lipidiques orientées se trouvait probablement sur l'extérieur du cytoplasme et que le mécanisme d'accumulation se situait dans cette membrane. Toutefois, depuis lors, cet auteur convient [18] que l'évidence du concept de l'espace libre apparent implique que le cytoplasme est en contact aqueux continu avec le milieu externe. De plus, nous savons maintenant que le système cytochrome, dans les cellules végétales ou animales, est associé aux mitochondries, corps d'un diamètre de 1 μ qui se trouvent dans le cytoplasme. C'est pourquoi, si le mécanisme d'accumulation est étroitement associé au système cytochrome, que ce soit selon le mécanisme supposé de Lundegårdh ou d'une autre manière, l'activité devrait être démontrable dans les mitochondries dont les réactions et les propriétés physiques peuvent être étudiées après séparation de la cellule.

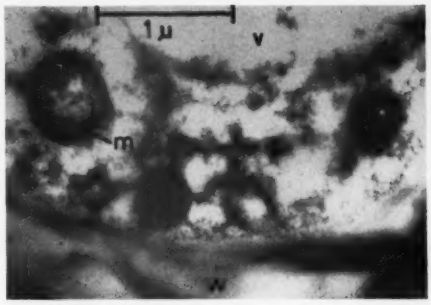
Les mitochondries étant si voisines de la limite de résolution du microscope, il n'a été possible d'étudier leur structure interne que depuis la mise au point des techniques de coupe pour l'examen au microscope électronique. Dans une étude sur la structure des mitochondries végétales [10], il a été montré que les mitochondries fixées dans du tissu de betterave et coupées telles quelles présentent une double membrane à l'extérieur ayant environ 170 Å d'épaisseur (figure 5). La structure interne n'est pas très apparente; certaines projections de la paroi interne sont similaires aux crêtes des mitochondries animales décrites par G. E. Palade [21] et d'autres auteurs.

Lorsque les mitochondries sont extraites du tissu, puis fixées, mises en inclusion et coupées en vue de l'examen au microscope électronique, il se perd une partie de la structure, peut-être du fait d'un gonflement au cours de l'extraction, mais la membrane subsiste. Ces mitochondries extraites ont été analysées et il a été démontré [12, 23] qu'elles constituaient un système de Donnan dans lequel les ions mobiles sodium, potassium et (à moins d'extraction des mitochondries en présence d'un agent chélifiant) calcium, équilibrent quelques anions non-mobiles dans la particule. Si l'anion mobile de la solution externe est un chlorure, sa concentration dans les mitochondries est supérieure à celle qu'on pourrait attendre avec un équilibre de Donnan, et souvent plus élevée que dans la solution externe; ceci laisse supposer que les mitochondries peuvent accumuler.

Les modifications de la concentration interne avec le temps après une modification de la concentration externe peuvent être utilisées pour déterminer la constante de diffusion du sel dans la membrane en appliquant la loi de Fick. D'après les demi-temps d'ajustement, la constante de diffusion de KCl dans la membrane des mitochondries est calculée comme étant de 1×10^{-13} cm^2/sec. Ceci signifie que la membrane de la



HORS-TEXTE 1



HORS-TEXTE 2

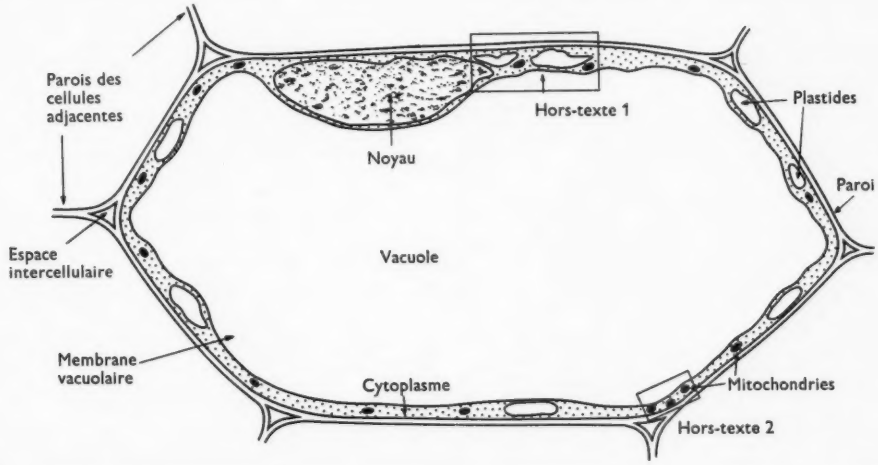


FIGURE 4 – *Représentation schématique de la cellule végétale. Les micrographies électroniques hors-texte montrent* (1) *partie du noyau, plastides, mitochondries et membrane contre la vacuole* (*micrographie non-publiée d'une cellule jeune de feuille de blé, A. J. Hodge, F. V. Mercer et J. D. McLean*), *et* (2) *mitochondries et paroi* (*micrographie non-publiée d'une cellule de betterave par J. F. Farrant, C. Potter, R. N. Robertson et M. J. Wilkins*). *Légende: n = noyau, v = vacuole, m = mitochondries, w = paroi, p = plastide, t = membrane.*

surface externe du mitochondrium extrait est environ 10^8 fois plus résistant à la diffusion de KCl que ne l'est la même épaisseur d'eau. S'il est actuellement impossible de dire de manière définitive que la plupart de la résistance à la diffusion dans le mitochondrium est située à la surface de la membrane, la supposition paraît plausible. Si la résistance à la diffusion était répartie de façon égale au travers de la masse de la particule, la capacité de diffusion moyenne serait de 2×10^{-11} cm²/sec. C'est pourquoi le mitochondrium a la propriété requise d'une résistance élevée qui agirait comme une barrière vis-à-vis de la fuite de tout sel accumulé à l'intérieur.

Il a déjà été signalé que le mitochondrium semble être capable de maintenir les chlorures à une concentration plus élevée que la loi de Donnan ne le laisserait supposer pour la solution externe. Robertson, Wilkins, Hope et Nestel ont montré que la concentration en chlorures des mitochondries était proportionnelle à la fixation d'oxygène, et de plus, ont calculé la vitesse d'accumulation ionique nécessaire pour maintenir la concentration interne en chlorures, en tenant compte d'une déperdition à la vitesse prévue selon la connaissance de la constante de diffusion. Ils ont montré que la vitesse d'accumulation serait de l'ordre de grandeur voulu pour correspondre à l'hypothèse du rapport pour le transport de l'hydrogène et des électrons.

Le problème de l'accumulation par les cellules pourrait donc être devenu celui de l'accumulation par les mitochondries, mais même si on trouve que l'accumulation mitochondriale est un phénomène général, cela ne signifiera pas nécessairement que l'accumulation dans la cellule se produit de cette

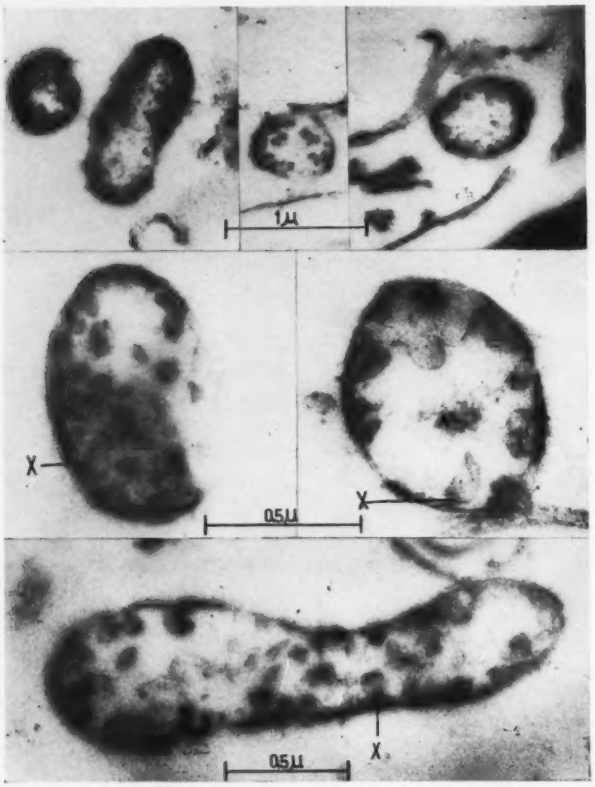


FIGURE 5 – *Morphologie des mitochondries illustrée par des micrographies électroniques de coupes de tissu de betterave rouge* [10]. *Des membranes internes doubles ressemblant aux crêtes de Palade sont visibles aux points marqués X.*

manière. Par exemple, parmi les principales difficultés, il faut citer le transfert des sels accumulés par les mitochondries vers les vacuoles. On sait peu de chose au sujet du rapport des mitochondries et de la surface interne du cytoplasme qui borde la vacuole, et ce, malgré qu'on voie les mitochondries se déplacer aisément dans le protoplasme qui entoure la cellule et qu'un grand nombre de celles-ci viennent fréquemment en contact avec la surface de la vacuole.

Si l'on fait la comparaison avec la physiologie animale, la sécrétion de HCl par la muqueuse gastrique des animaux est du plus haut intérêt par rapport à l'accumulation des ions dans les plantes. Lorsque les ions hydrogène traversent la lumière de l'estomac, les ions hydroxyles, en quantité équivalente, forment des ions de bicarbonate qui passent dans le sang. Il y a des preuves que les ions hydrogène sont ceux de la respiration et que la première étape est la séparation des ions hydrogène et des électrons sur le système cytochrome [6, 8]. Une telle séparation se produisant au stade oxydoréduction au moment du passage d'un électron au travers d'un système de résonance dans une membrane imperméable aux cations, il se peut que ce soit la première étape dans certaines sortes de sécrétion. Toutefois, cette hypothèse ne s'adapte pas nécessairement à n'importe quelle sorte de sécrétion; par exemple le transport actif du sodium au travers de la peau de grenouille dépasse nettement la vitesse calculée d'après la fixation d'oxygène [16, 25].

RÉFÉRENCES

[1] BRIGGS, G. E. *New Phytol.* (Sous presse.)
[2] BRIGGS, G. E. et ROBERTSON, R. N. *Ibid.*, **47**, 265, 1948.
[3] *Idem. Annu. Rev. Pl. Physiol.*, **8**. (Sous presse.)
[4] BUTLER, G. W. *Physiol. Plant.*, **6**, 617, 1953.
[5] COLLANDER, R. *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 985, 1937.
[6] CONWAY, E. J. «The Biochemistry of Gastric Acid Secretion». C. C. Thomas, Springfield. 1953.
[7] DANIELLI, J. F. *Cold Spr. Harb. Symp. quant. Biol.*, **6**, 190, 1938.
[8] DAVIES, R. E., *Biol. Rev.*, **26**, 87, 1951.
[9] EPSTEIN, E. *Plant Physiol.*, **30**, 529, 1955.
[10] FARRANT, J. F., POTTER, C., ROBERTSON, R. N. et WILKINS, M. J. *Austral. J. Bot.*, **4**, 117, 1956.
[11] HODGE, A. J., BRANSTER, M., MARTIN, E. M., MORTON, R. K., MCLEAN, J. D. et MERCER, F. V. *J. Biophys. Biochem., Cytol. Suppl.*, **2**, 221, 1956.
[12] HONDA, S. I. et ROBERTSON, R. N. *Austral. J. biol. Sci.*, **9**, 305, 1956.
[13] HOPE, A. B. *Ibid.*, **6**, 396, 1953.
[14] HOPE, A. B. et STEVENS, P. C. *Austral. J. Sci. Res., B*, **5**, 335, 1952.
[15] HYLMÖ, B. *Physiol. Plant.*, **6**, 333, 1953.
[16] LEAF, A. et RENSHAM, A. *Nature, Lond.*, **178**, 156, 1956.
[17] LUNDEGÅRDH, H. *Ark. Bot., A*, **32**, 1, 1945.
[18] *Idem. Annu. Rev. Pl. Physiol.*, **6**, 1, 1955.
[19] LUNDEGÅRDH, H. et BURSTRÖM, H. *Biochem. Z.*, **261**, 235, 1953.
[20] OVERTON, E. *Vjschr. naturf. Ges., Zürich*, **40**, 159, 1895.
[21] PALADE, G. E. *J. Histochem. Cytochem.*, **1**, 254, 1953.
[22] ROBERTSON, R. N. et WILKINS, M. J. *Austral. J. Sci. Res., B*, **1**, 17, 1948.
[23] ROBERTSON, R. N., WILKINS, M. J., HOPE, A. B. et NESTEL, L. *Austral. J. biol. Sci.*, **8**, 164, 1955.
[24] STILES, W. et SKELDING, A. D. *Ann. Bot., Lond., N.S.*, **4**, 673, 1940.
[25] ZERAHN, K. *Acta physiol. scand.*, **36**, 300, 1956.

L'utilisation artistique de l'attaque des métaux et sa signification scientifique

par CYRIL STANLEY SMITH

L'emploi de l'attaque pour révéler les structures métalliques est une acquisition relativement récente de la métallographie. On verra ici que depuis des siècles des artisans l'ont utilisée pour décorer des épées, et plus tard, des canons de fusil. Dans cette voie, les Orientaux dépassaient infiniment leurs confrères européens. Les fabrications de Damas ont eu une grande réputation, mais c'est dans l'isolement japonais que cet art a trouvé sa plus haute expression.

La métallographie moderne est née le 28 Juillet 1863, jour où Henry Clifton Sorby note dans son journal «Ai découvert les figures de Widmanstätten sur le fer (Lowmoor)». Elle a atteint la maturité quarante ans plus tard, lors de l'application par Roozeboom de la règle des phases de Gibbs aux nombreuses observations empiriques accumulées dans l'intervalle. Cependant, une longue gestation avait précédé la naissance: spéculations philosophiques sur la structure en général, utilisation par savants et artistes de fracture et d'attaques pour révéler quelque chose de la structure interne.

La figure 1 est une des microphotographies de Sorby, présentée à une réunion de la British Association en 1864, mais publiée seulement en 1887 [1]. Ses premières illustrations publiées avaient été reproduites directement par l'impression de blocs d'acier gravés profondément, dans les colonnes d'un quotidien de Sheffield, probablement en 1865[1] (figure 2). Il a emprunté cette technique et son nom «impression d'après nature» au maître imprimeur viennois Aloïs Auer, qui avait montré en 1853 qu'il était possible de reproduire typographiquement de cette façon toutes espèces de choses, depuis des ailes de chauve-souris et de la dentelle, jusqu'à des pierres gravées ou des météorites. Dix ans plus tôt, le livre de P. M. Partsch sur les météorites [2] avait été illustré d'une planche faite à partir d'un météorite attaqué (figure 3), où l'on voit merveilleusement bien les structures nommées d'après Widmanstätten, qui les a découvertes le premier, en 1807, par attaque.

On avait utilisé déjà auparavant l'attaque à des fins scientifiques. Dans un article écrit, selon l'auteur, en 1761, mais publié seulement en 1775, Grignon remarque que l'on peut montrer l'hétérogénéité intrinsèque du fer en le traitant par des acides [5]. J. J. Perret a découvert ceci indépendamment en 1771 [6], et depuis, l'«essai à l'acide» est devenue un procédé courant de distinction entre le fer et l'acier. En 1798, B. F. J. Hermann (voir ci-dessous) a publié des reproductions de surfaces métalliques attaquées. En 1817, J. F. Daniell a écrit «Révélation de la structure mécanique du fer par dissolution» et souligné l'importance du sujet et l'intérêt de la macro-attaque [4]. En 1862, D. Kirkaldy a publié le dessin d'un certain nombre d'échantillons de fer forgé attaqués, et relié les propriétés mécaniques à la structure de la fibre [3].

Précédant les recherches relativement modernes de ces savants et de ces ingénieurs, il y a toute une longue histoire, où l'on voit les artisans utiliser l'attaque à la décoration de surfaces métalliques.

LE DAMAS SOUDÉ

La plus connue des décorations structurales obtenues par attaque est le damas, ou «eau» des épées islamiques. Nous nous occuperons surtout ici d'Orientaux, mais pour commencer, nous parlerons d'une technique européenne fort intéressante, celle des lames mérovingiennes dont la texture résulte d'une soudure. On en a trouvé dans nombre de sites Viking, mais les soldats romains s'en servaient aussi à la fin du second siècle, et on en trouve dans toute l'Europe, dans les sites antérieurs au xe siècle, puis elles disparaissent brusquement. Il semble possible qu'elles aient toutes une origine rhénane commune. A. France-Lanord a donné un compte rendu détaillé de leur fabrication et de leur histoire [7]. Ce qui nous intéresse ici, c'est la structure assez complexe qui apparaît au centre des lames. Cassiodore, secrétaire de

[1] Même les coupures de journaux sont conservées dans un volume des papiers de Sorby à la Bibliothèque de l'Université de Sheffield. Il n'y a pas de date, mais le journal de Sorby indique qu'il y travaillait en Mars 1865.

Théodoric l'Ostrogoth (vers 575) écrit à un roi vandale pour le remercier du don de quelques belles épées: «Il y a au centre de belles rainures gravées, qui semblent couvertes de dessins vermiculés. Les jeux d'ombres et de reflets sont si variés, que l'on dirait plutôt un métal tissé que la réflexion de couleurs différentes».

On verra sur la figure 7 la pointe de l'une de ces épées, exhumée d'un site du VIe siècle en Lorraine, et récemment repolie et attaquée. On a réalisé la structure en soudant l'une sur l'autre des barres de deux métaux différents (l'un sans carbone, l'autre avec environ 0,15% de carbone), en les torsadant et enfin en soudant côte à côte les tiges torsadées pour former la partie centrale de l'épée. Le tranchant est une mince couche du même acier à faible teneur en carbone, pris entre deux couches symétriques de fer qui le recouvrent presque totalement. Le forgeage nécessaire à cette réalisation produit certainement un meilleur métal qu'une fabrication plus simple, et les dessins sont manifestement devenus la marque de fabrique d'une arme supérieure. Pour les rendre visibles sur la surface, il a fallu utiliser un genre de procédé métallographique simple, très probablement l'attaque par un acide végétal — jus de fruit, ou bière aigrie — ou par un acide minéral, comme le vitriol.[1]

On fabriquait des épées de ce type au XIXe siècle au Tibet. Le centre des lames est constitué par la juxtaposition plane de tiges parallèles en matériau alternativement dur et mou, soudées ensemble, et courbées en épingle à cheveu. Bien que dans certains échantillons, la texture se révèle par des entailles profondes qui suivent les lignes du métal le plus mou, et forment ainsi un dessin accentué, dans d'autres échantillons elle ne se manifeste que par des variations de rugosité, résultant d'abrasions transversales (figure 8).

ATTAQUE DES ARMURES

En Europe, comme on l'a dit, la fabrication de ces épées cesse au Xe siècle, et elles font place à d'autres, plus riches en carbone, et à texture invisible. L'attaque réapparaît vers la fin du XVe siècle, et on l'emploie alors beaucoup à la décoration des armures, et, par extension, à la fabrication de plaques pour la gravure [8]. On verra sur la figure 6 un détail d'une armure fabriquée pour le duc de Brunswick vers 1540. L'artiste a réalisé son dessin entièrement par l'application et l'enlèvement d'une couche protectrice appropriée, et la structure du métal ne joue aucun rôle. En fait, il est surprenant que les fabricants d'armures n'aient pas ressuscité l'emploi décoratif des textures forgées. Cependant, en examinant des douzaines d'éléments d'armures et d'armes européennes, on n'a trouvé qu'une seule fois un métal de texture visible. Il s'agit d'une épée, fabriquée à Munich vers 1540 (figure 5), où l'on voit des filets visibles dus au travail d'un métal non homogène. Ces filets sont sans doute involontaires; cependant, ils contribuent à l'effet pictorial général dans la surface gravée qui représente le ciel.

Il est également surprenant qu'on n'ait pas délibérément utilisé en décoration la structure en gros grains du bronze C qu'une légère corrosion révèle facilement. C'est avec des préoccupations partiellement esthétiques que l'on prépare la surface pailletée du fer galvanisé, et au début du XIXe siècle, un Français nommé Alard faisait des boîtiers de jumelles de théâtre, des tabatières, etc., avec une feuille d'étain attaquée et laquée: il appelait ceci *moiré métallique*. Un traitement à chaud permettait d'obtenir de gros grains, parfois localement disposés d'une façon spéciale.

LES ÉPÉES DAMASSÉES

Si les métallurgistes européens négligent relativement la structure, les Orientaux l'apprécient et l'utilisent d'une façon remarquable. On rencontre deux techniques distinctes. Ou bien, on obtient les motifs en forgeant ensemble des métaux de composition différente, ou bien, d'une façon plus intéressante, on utilise des effets de cristallisation.

C'est à cette dernière technique que l'on doit les fameuses lames «damassées» [9]. Les meilleures ont été fabriquées en Perse, avec de l'acier indien. On s'en servait déjà même avant l'Islam, car le poète royal Imru'ul-Qais, (mort vers 540) mentionne une lame à dessins onduleux comme des trajets de fourmis. Un de ses contemporains, plus jeune, Aus ibn Hajar, décrit les lames en ces termes: «une eau où miroitent des stries onduleuses», «un étang ridé par le vent», «le forgeron en a fait le grain comme la trace de petites fourmis noires, qui l'auraient parcouru avant qu'il ne soit solide».[2] Pendant les siècles consécutifs, les

[1] J. W. Anstee, à une séance de la *British Association* à Sheffield en 1956, a indiqué qu'on avait pu reproduire une lame de ce type uniquement avec du fer forgé, et a fait remarquer qu'on pouvait voir le motif sur une lame polie sans attaque, probablement à cause de différences locales dans la teneur en laitier.

[2] L'auteur tient à remercier le Professeur G. E. von Grünebaum pour ces références anciennes et leur traduction.

épées se sont répandues aussi loin que la foi islamique, et la «trace des fourmis» est devenue une manière de cliché chez les poètes.

Ces lames ont défié l'habileté des métallurgistes européens, car avec leur teneur très élevée en carbone (de 1,5 à 2%), elles sont difficiles à forger. En fait, c'est seulement en 1823 que le métallurgiste français Bréant a pu les reproduire. En 1840, Paul Annosov montait une usine en Russie pour en fabriquer par la méthode de Bréant. Il comprenait leur nature moins clairement que Bréant, mais il fit néanmoins, un commentaire devenu classique sur l'emploi de la structure visible pour le contrôle des opérations de production: «Les Européens n'ont pas eu l'expérience des Orientaux, qui leur permet de reconnaître les modifications subies par l'acier pendant le forgeage. Leur infériorité vient de ce qu'ils n'ont aucun signe visible de ces modifications sous leurs yeux. Mais s'ils ont à traiter l'acier de Damas, ils comprendront vite les inconvénients de leur manque d'expérience, et chacun saura que la disparition du moiré à la forge traduit une altération du métal due au manque d'habileté du forgeron». Il est intéressant de remarquer qu'à cette époque, les Indiens ne savaient plus traiter l'acier très riche en carbone, bien qu'ils aient appris à travailler à température plus élevée, avec un acier moins riche en carbone et bien plus facile à forger.

On verra sur les figures 9–11 quelques échantillons typiques de lames damassées. On a révélé la structure sur la surface polie avec une solution d'un produit minéral appelé *zag* (sans doute un sulfate ferrique naturel). Cependant, un écrivain italien du XVIe siècle parle de l'emploi de jus de fruits pour raviver le dessin d'une lame usée. Les zones sombres et claires sont constituées respectivement d'acier approximativement eutectoïde et de fonte approximativement eutectique; celle-ci paraît plus blanche à cause de sa teneur élevée en carbure de fer. Le motif révèle directement la structure de la masse d'acier dont on a fait la lame. L'art du forgeron consistait essentiellement à forger à température assez basse pour éviter une redissolution du carbone, et de telle façon que la structure du lingot ne devienne pas méconnaissable. Une simple compression agrandit la structure, tandis que l'étirage de l'épée, sans augmentation de largeur, allonge la structure en fibres invisibles, et le métal devient aussi quelconque qu'un morceau d'acier laminé moderne. On adoptait évidemment une solution intermédiaire. Les microstructures des sections droites indiquent que l'épée achevée avait entre le tiers et le dixième de l'épaisseur du moulage, et il y a rarement l'indication d'une soudure.

Parmi les plus belles lames, bon nombre ont manifestement l'aspect correspondant à une section à travers une structure dendritique légèrement déformée (figure 9), mais sur d'autres (par exemple, la figure 10), on voit apparaître le réseau du carbure avec une répartition et une association qui ne pourraient dériver de la structure normale d'un moulage. Il n'y a cependant pas le moindre doute: c'est la structure du bloc d'acier qui a servi pour forger l'épée qui est à l'origine de la texture de la lame. Au moins, dans les Indes, où l'acier s'appelait *wootz*,[1] on obtenait le métal en chauffant intensément dans un creuset, un mélange de fer forgé — sous forme d'éponge, de granules, ou de plaques — avec du bois, qui apportait le carbone nécessaire. L'auteur pense que parfois, et peut-être souvent, on n'allait pas jusqu'à la fusion complète, mais seulement jusqu'à la formation d'une pâte de grains non fondus de fer gamma, entouré de fonte fondue. Il semble effectivement qu'en certains cas, des plaques de fer forgé aient été simplement carbonées et «brasées» ensemble avec de la fonte blanche, puis forgées. On coupait ensuite le grain provenant de la surface finie de manière à mettre en évidence les lamelles sous-jacentes.

Sur certaines lames, parmi les plus célèbres, on voit des marques latérales appelées les «Quarante Echelons» ou «l'Echelle de Mahomet». On en voit sur la figure 11. Tschernoff suggère qu'elles résultent d'une ségrégation dendritique radiale dans la masse d'acier moulé utilisé pour forger l'épée, mais cette idée ne résiste pas à un examen minutieux. Il semble pratiquement certain qu'elles résultent d'entailles transversales pratiquées dans la surface, avant le dernier stade du forgeage, de façon à changer l'angle d'intersection des lamelles découvertes, et par suite leur intersection et leur espacement. Les marques transversales sur les kriss, dont on parlera plus loin, ont été faites de la même façon.

DAMAS SOUDÉ ORIENTAL

En plus du damas cristallisé des épées riches en carbone, on réalisait couramment dans le Proche-Orient et aux Indes une autre texture, obtenue uniquement en forgeant, particulièrement sur les canons de fusil. On a souvent répété à tort en

[1] On fabriquait le *wootz* aux Indes, particulièrement dans les états d'Hyderabad, de Madras, et de Mysore, environ depuis le début de l'ère chrétienne.

Europe que les vraies épées damassées étaient fabriquées ainsi, et on a monté des usines pour la fabrication de lames forgées composites en France, en Italie et en Russie. Un métallurgiste allemand, B. F. J. Hermann, qui étudiait le problème à Saint-Pétersbourg, lut devant l'Académie Russe des Sciences, en 1798, un mémoire [10], où il donne apparemment les premières illustrations publiées d'une surface métallique attaquée (figure 12).

Les Orientaux ont été les premiers et les plus habiles dans cette voie. Une des réussites les plus frappantes est le kriss de l'archipel malais. L'arme semble avoir vu le jour au XIIIe siècle à Java, et les décors obtenus par soudures apparaissent au plus tard au XVe siècle. On produisait un grand effet de contraste en utilisant des aciers de résistances à la corrosion très différentes (on dit même du fer météorique, et plus tard, du nickel et de l'acier inoxydable européen), en forgeant à basse température pour réduire la diffusion au minimum, et en employant comme réactifs d'attaque des fruits acides contenant de l'arsenic. On verra sur la figure 14 cinq modèles différents. Dans tous les cas, on empilait des bandes successives de métal d'une façon déterminée à l'avance, puis on façonnait la pièce en la forgeant, et en la coupant de façon que les couches soient convenablement profilées sur la surface finale.

C'est dans la fabrication des canons de fusil que cette technique a donné les résultats les plus remarquables et les plus utiles. Sur la figure 15, c'est le canon d'un fusil à pierre indien du XVIIe siècle que l'on a profondément attaqué pour que le mélange contourné des aciers de différente composition apparaisse en relief; on voit sur la figure 13 une carabine turque du XVIIIe siècle, d'un travail plus élaboré, et attaquée juste assez pour qu'on voie la texture. C'est au XVIIIe siècle qu'on a commencé la fabrication en Europe de ces canons de fusil «damassés». Comme celle des épées, elle a eu une influence importante sur la métallurgie européenne.

Peter Wäsström, a signalé l'effet des acides sur diverses variétés d'acier en décrivant la construction d'une usine en Suède en 1773. La publication de Wäsström a intéressé le grand métallurgiste, Sven Rinman, qui a présenté l'année suivante un long mémoire [11] sur l'attaque du fer et de l'acier. Il montre qu'après traitement acide, la fonte ou l'acier laissent toujours un sédiment noir pareil à de la mine de plomb, sauf si le fer a été traité pour enlever le phlogistique. On trouve déjà dans son mémoire, sinon l'élégance expérimentale, du moins les observations les plus célèbres de Bergmann sur le rôle du carbone dans le fer et l'acier. Ce travail pratiquement inconnu marque une époque dans la métallurgie.

Ainsi, on a d'abord copié un canon de fusil oriental dans une usine suédoise, ce qui a inspiré à un métallurgiste une étude qui a éveillé l'attention d'un chimiste; c'est en se fondant sur les recherches de celui-ci qu'on a pu exprimer clairement en France le rôle du charbon dans l'acier, facteur important dans la Révolution Chimique. Cette suite d'événements illustre bien les interactions mutuelles entre spécialités et entre pays qui marquent les progrès de la science.

ÉPÉES JAPONAISES

Les Japonais qui ont travaillé les métaux en ont compris la structure et la nature mieux que tous autres, et pendant des siècles, ils ont rendu visible la structure des métaux, ferreux ou non, pour des raisons esthétiques ou pratiques. Malheureusement, ils sont restés à l'écart de la science européenne.

L'épée japonaise est le chef-d'œuvre suprême de l'art métallurgique. Les couches d'acier, très nombreuses (souvent 2^{20}) sont travaillées par une suite compliquée de pliages, soudure et forgeage, avec un fondant pour enlever la gangue du métal brut et contrôler la teneur en carbone [12]. On durcit finalement les épées recouvertes partiellement d'un matériau isolant thermique, qui permet au bord de la lame de se refroidir rapidement tandis que l'âme se refroidit plus lentement, et par suite n'a pas une structure martensitique. En modifiant la répartition des couches d'acier d'aptitudes différentes à la trempe et en changeant la forme de la couche isolante, ils peuvent produire des effets superficiels très variés, souvent très beaux.

Certainement dès le XVe siècle — et probablement dès le XIIe siècle, et peut-être même auparavant — on finissait la surface de ces lames par un polissage très minutieux, qui révélait la structure presque dans ses détails métallographiques. On dit qu'il s'agissait là d'un polissage purement mécanique, avec une chaux à grains très fins, mais l'aspect suggère quelque action chimique. Le poli ne ressemble à aucun poli européen, car le matériau le plus dur est définitivement plus mat que le tendre, sauf dans la zone intermédiaire, où les deux constituants sont mélangés. Le grain visible, bien en évidence dans les parties non trempées de la surface de la lame, vient de variations dans les inclusions de laitier et la teneur en

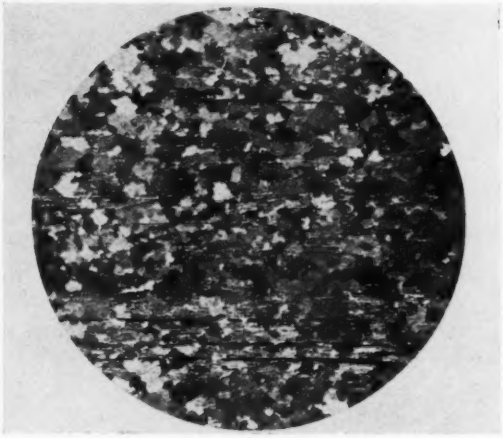


FIGURE 1 – *Microphotographie d'une section longitudinale attaquée dans du fer forgé* (*Sorby*, 1887). (× 9)

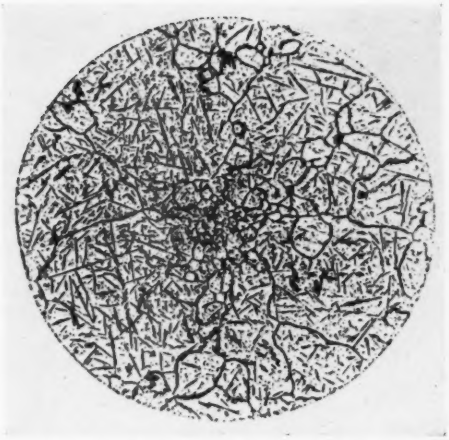


FIGURE 2 – *Impression directe d'après nature d'une barre d'acier de convertisseur attaquée* (*Sorby, c.* 1865). (*Agrandissement* × 1,5 *pour la reproduction.*)

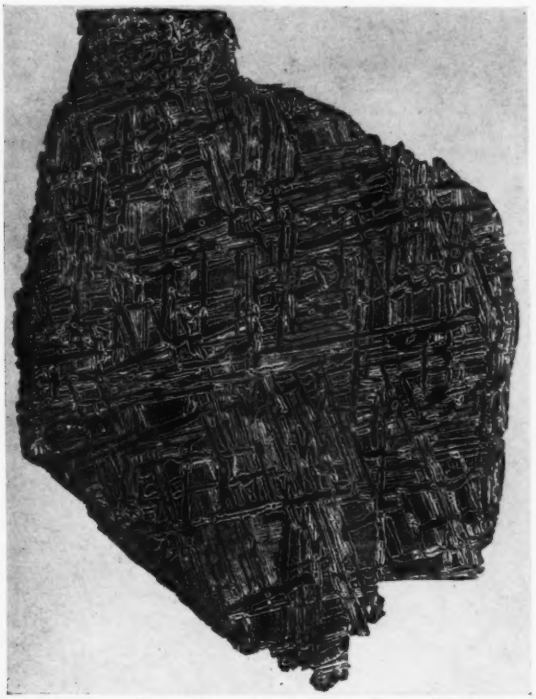


FIGURE 3 – *Impression typographique d'un météorite attaqué.* (*Partsch*, 1843).

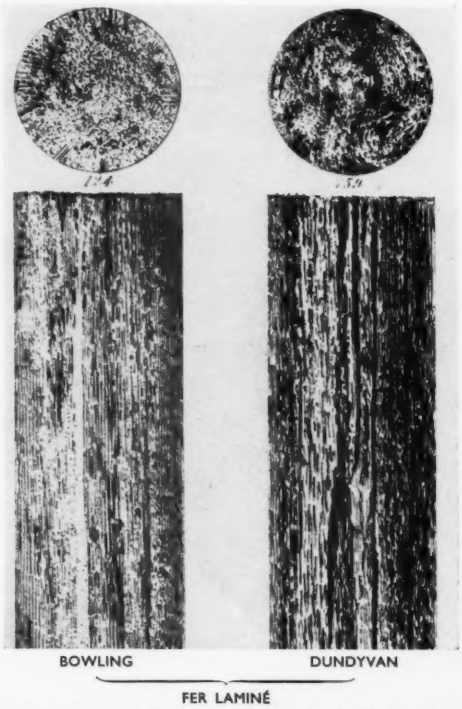


FIGURE 4 – *Structure du fer forgé, révélée par l'attaque* (*Kirkaldy*, 1862).

FIGURE 5 – *Epée de chasse* (*Ambrosius Gemlich, Munich* 1540), *attaquée.* (*Grandeur naturelle*)

FIGURE 6 – *Détail du plastron de la cuirasse de l'armure du Duc de Brunswick (vers 1540), attaqué. (Grandeur naturelle)*

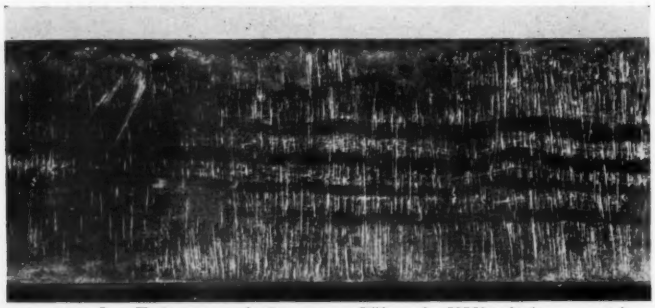


FIGURE 8 – *Epée venant de Derge, au Tibet, du XIXe siècle ou antérieure (National History Museum de Chicago). (Grandeur naturelle)*

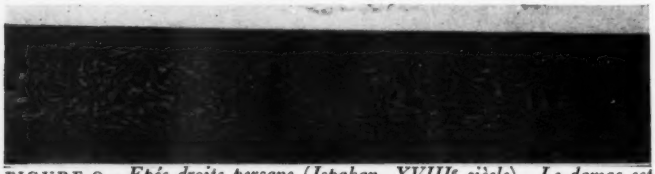


FIGURE 9 – *Epée droite persane (Ispahan, XVIIIe siècle). Le damas est dû à une structure dendritique déformée. (Grandeur naturelle)*

FIGURE 7 *(à gauche) – Bout d'une lame en damas soudé (Lorraine, VIe siècle). Repolie et attaquée.* (× 1,14)

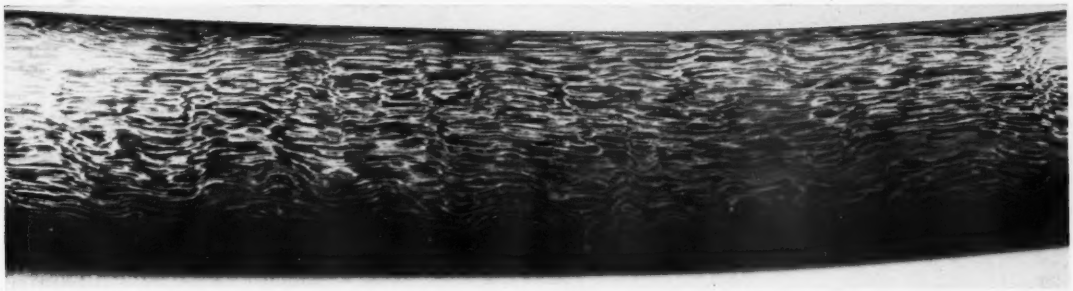


FIGURE 10 – *Epée persane, fin du XVIIe siècle. (Grandeur naturelle.)*

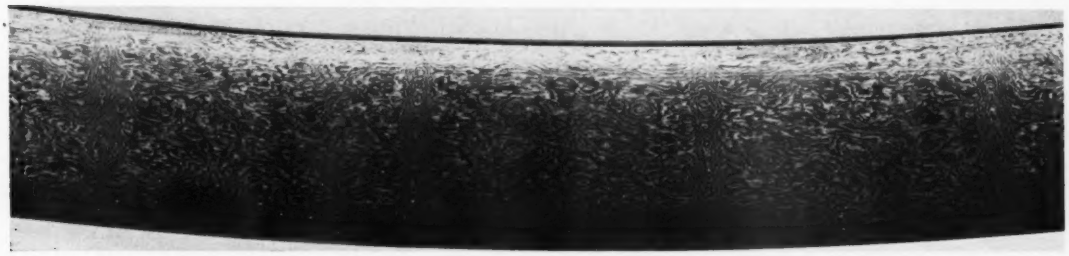


FIGURE 11 – *Epée persane de forme indienne, avec les marques transversales dites «Echelle de Mahomet». (British Museum. Photographie due à l'amabilité de Mr Herbert Maryon.)*

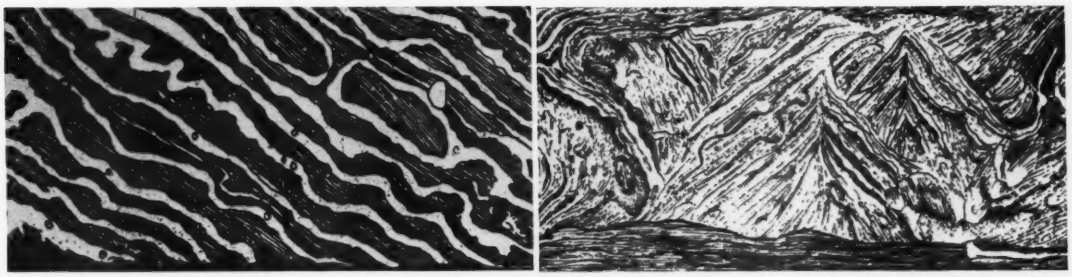


FIGURE 12 – *Damas artificiel obtenu par forgeage (Hermann, 1798). On pense que ce sont les premières illustrations publiées d'une surface métallique attaquée.*

FIGURE 13 – *Canon d'une carabine turque, du XVIIIe siècle (Victoria and Albert Museum).* (× 1,1)

Les figures 5, 6, 9, 10 et 15 sont reproduites avec la permission des Conservateurs de la Collection Wallace.

FIGURE 14 – *Cinq lames de kriss malais. (British Museum. Photographie due à l'amabilité de Mr Herbert Maryon.)*

FIGURE 15 – *Canon d'un fusil à pierre (Inde, vers* 1650). *(Grandeur naturelle)*

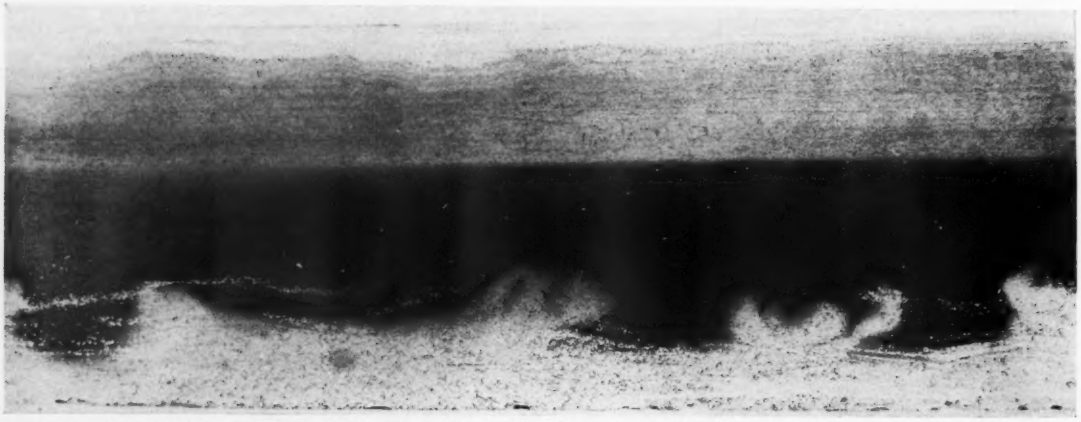


FIGURE 16 – *Epée japonaise du XVIIIe siècle non signée. Repolie et attaquée très légèrement. (Reproduction due à l'amabilité de l'*Associaziane Italiana di Metallurgia.) (× 2,5)

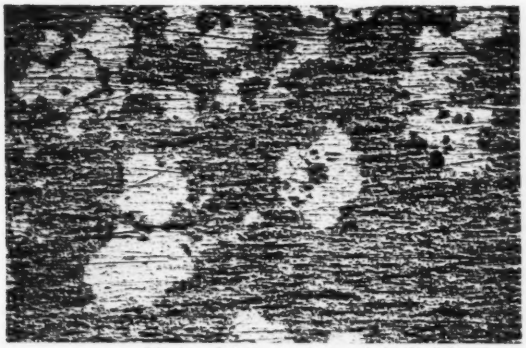


FIGURE 17 – *Taches de* Niye *sur une épée de Masamune* (1264–1343), *avec la finition japonaise habituelle* (*collection A. D. E. Craig*). (× 85)

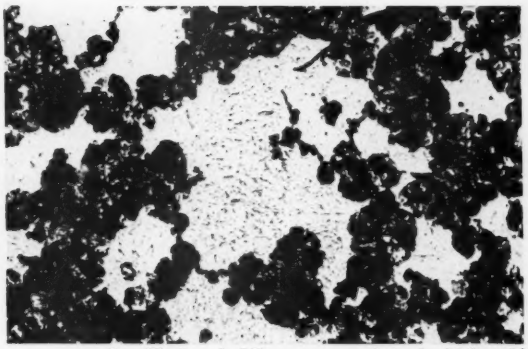


FIGURE 18 – *Taches de* Niye *sur une épée de Nobuyuki* (*XIXe siècle*) *repolie métallographiquement et attaquée.* (× 100)

FIGURE 19 – *Garde d'épée en* mokumé *de fer, signée Miochin Munetane* (*vers* 1840).

FIGURE 20 – *Garde d'épée en fer ciselé, avec texture* mokumé, *signée Tsugihide* (*vers* 1800). (*Victoria and Albert Museum.*)

FIGURE 21 – *Garde d'épée en métal tendre, avec* mokumé. (*Victoria and Albert Museum. Crown Copyright.*)

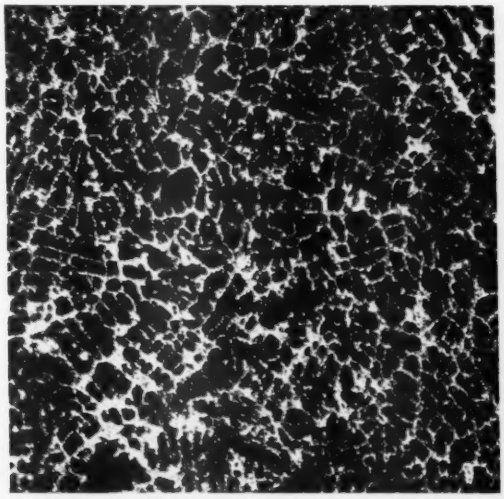


FIGURE 22 – *Surface originale d'une garde d'épée en* shibuichi, *signée Masayuki* (*mort en* 1769). (× 85)

eardone dans les différentes couches du métal, exposées en surface. On trouvera sur la figure 16 les détails d'une épée après un léger repolissage et une attaque métallographique.

L'auteur a traité de la métallographie de certaines de ces lames dans une publication récente [13]. Une de leurs caractéristiques intéressantes est la présence de taches, appelées *niye*, visibles à l'œil nu sur la portion de l'épée qui s'est refroidie assez vite pour que l'essentiel devienne perlitique. On verra sur la figure 17 une de ces taches sur une épée polie au Japon, et sur la figure 18, une tache similaire, préparée par un procédé métallographique. Ce sont des taches de martensite, qui résultent de la dispersion dans le métal de grains d'austénite de grosseur anormale.

On déployait aussi le plus grand talent pour la fabrication des pièces accessoires, surtout la garde (*tsuba*) et les petites pièces métalliques aux deux bouts de la poignée (*fuchi-kashira*). Les *tsuba*, du XIVe au XVIIe siècle, étaient habituellement en fer, dont les anciens artisans avaient un sens remarquable. Ils se vantaient de révéler les «os mêmes» du métal. On exposait orgueilleusement les surfaces, avec des marques dues à la rugosité de l'enclume, ou des trous dus à un écaillage ou à la corrosion, rehaussés parfois d'admirables incrustations d'or ou d'argent. Une des techniques les plus intéressantes appelée *mokumé* (veiné), s'apparente à celle du damas soudé des épées et fusils dont nous venons de parler, mais les motifs sont plus simples et plus agréables. On en verra sur la figure 19 un exemple datant du milieu du XIXe siècle. La figure 20 représente une garde en fer fabriquée en forgeant ensemble des lamelles planes; c'est ce qui donne sa texture particulière à la surface taillée incurvée des pétales de chrysanthème.

A partir du XVIIIe siècle, l'emploi de métaux non-ferreux pour les parties accessoires de l'épée se généralise; ils sont en général ciselés, poinçonnés et incrustés d'une façon compliquée pour le finissage. On a mis au point plusieurs alliages de cuivre et d'argent uniquement parce qu'ils donnaient une belle patine, après décapage. Ils étaient parfois associés pour produire le *mokumé*. On en verra un exemple sur la figure 21. Les zones sombres sont des lamelles sectionnées de l'alliage *shibuichi* à base de cuivre, avec environ un tiers d'argent, qui a un lustre vert-gris remarquable, qu'aucune autre matière ne possède. Après un décapage approprié, le réseau eutectique du matériau riche en argent garde un léger relief, et produit ainsi l'effet optique caractéristique de l'alliage, tandis qu'il protège de l'usure la patine de la surface du cuivre. L'alliage *shakado* (cuivre avec environ 4% d'or) présente aussi souvent une faible microstructure due à la formation de noyaux. La figure 22 est la microphotographie de la surface d'une garde en *shibuichi* signée d'un fabricant du *tsuba*, Masayuki, mort en 1769. C'est là la surface originale, polie il y a environ deux siècles, et cependant elle est à peine inférieure à ce que l'on pourrait faire aujourd'hui avec les techniques métallographiques modernes. Si les microscopistes du XVIIe siècle avaient eu de telles surfaces sous les yeux, c'est alors que la métallographie aurait commencé. Power, Hooke, Leeuwenhoek n'ont pu voir aucun détail significatif sur des surfaces déformées par râclage, polissage ou fracture. Malheureusement, la grande sensibilité des métallurgistes orientaux à la nature et à la structure des métaux était d'ordre surtout esthétique, et ne s'accompagnait pas de spéculations scientifiques. C'est chez Sorby, comme nous l'avons dit pour commencer, que philosophie et habileté artisane se sont trouvé réunies.

REMERCIEMENTS

L'auteur exprime sa reconnaissance à la Fondation Guggenheim et à la *National Science Foundation* des Etats-Unis pour les subventions accordées. Il a tiré un grand profit de conversations avec MM. A. France-Lanord, Herbert Maryon, B. W. Robinson et D. Tudor-Williams.

RÉFÉRENCES

[1] SORBY, H. C. *J. Iron St. Inst.*, **1**, 155, 1887.
[2] PARTSCH, P. M. «Die Meteoriten», Vienne. 1843.
[3] KIRKALDY, D. «Experiments on Wrought Iron & Steel», Glasgow. 1862.
[4] DANIELL, J. F. *J. Sci. Arts*, **2**, 278, 1817.
[5] GRIGNON. «Mémoires de physique», Paris. 1775.
[6] PERRET, J. J. «L'art du coutelier», Vol. I. Paris. 1771.
[7] FRANCE-LANORD, A. *Rev. Métall.*, **49**, 411, 1952. Voir les références citées, ainsi que:
LEISTÖL, A. *Viking*, **15**, 71, 1951.
[8] MANN, J. G. *Proc. Brit. Acad.*, **27**, 1940.
[9] BELAIEW, N. T. *J. Iron St. Inst.*, **97**, 417, 1918.
Idem. Métaux et Civil., **1**, 10, 1950.
ZSCHOKKE, B. *Rev. Métall.*, **21**, 636, 1924.
BRÉANT. *Bull. Soc. Enc. Industr. nat., Paris*, **22**, 222, 1823.
[10] HERMANN, B. F. J. *Nova Acta Acad. Sci. Imp. Petrop.*, **12**, 352, 1798 (*Pub.* 1801).
[11] RINMAN, S. *K. svenska VetenskAkad. Handl.*, 3, 1774.
[12] INAMI HAKUSUI. «Nippon-Tō, The Japanese Sword». Tokyo. 1948.
[13] SMITH, C. S. *Doc. Contrib. Storia Met.* (*Milan*), No. 2, 41, 1957.

Les Crocus

par E. F. WARBURG

L'évolution et la classification des différentes espèces de Crocus présentent plusieurs sujets d'intérêt pour les botanistes, mais ce genre est l'un de ceux qui intéressent de nombreuses personnes en dehors d'eux. On le cultive beaucoup dans les jardins, où sa brillante coloration et sa floraison généralement précoce le rendent attrayant, et l'on a pu en créer une gamme très riche de variétés. Un développement plus important des formes cultivées semble possible, surtout dans le groupe *chrysanthus* qui a permis l'introduction d'une série à fleurs bleues.

Le genre *Crocus* comporte environ 80 espèces, dont le centre principal est la région de la Méditerranée orientale. On en trouve plusieurs espèces en Espagne et en Afrique du Nord, mais leur nombre, pour des aires comparables, s'accroît vers l'est, le plus grand nombre se trouvant dans les Balkans et l'Asie Mineure. On trouve l'espèce la plus orientale *C. alatavicus* en dehors de cette zone, dans les Monts Alatau en Asie centrale, et la plus septentrionale, *C. caeruleus* (*C. albiflorus*) dans les Alpes à grande altitude.

Le safran obtenu à partir des styles et des stigmates de *Crocus sativus* est le seul produit d'importance économique dérivé d'une espèce de ce genre. On le cultive dans la plus grande partie de la région méditerranéenne et vers l'est jusqu'au Cachemire. Connu depuis l'antiquité, on l'a d'abord utilisé pour un usage médicinal aussi bien que comme condiment et colorant, usage pour lequel il est encore si estimé.

L'origine du safran cultivé est inconnue. On ne connaît aucune plante sauvage qui possède à la fois les grandes fleurs et les longs stigmates de la plante cultivée, mais on trouve des plantes voisines depuis l'Italie jusqu'à la Perse. Le safran cultivé, très uniforme dans toute son aire de répartition dérive certainement de l'une d'elles. On a montré qu'il est triploïde ($2n = 24$) et possède une méiose très irrégulière qui explique sa stérilité. On connaît des formes diploïdes voisines.

On cultive depuis longtemps les Crocus dans les jardins britanniques: dans l'*Herball* de J. Gerarde (1597) on trouve la description de crocus qui sont manifestement *C. vernus* — nom utilisé dans un sens large pour un ensemble d'espèces et leurs descendants cultivés — et *C. flavus* (*C. aureus*). Une autre espèce décrite est peut-être *C. versicolor* et on y trouve au moins deux espèces d'automne, *C. sativus* et probablement *C. nudiflorus*.

Dans le *Paradisi in Sole* de J. Parkinson (1629) sont énumérées 27 variétés qui fleurissent au printemps et 4 en automne. Celles à floraison de printemps sont pour la plupart des variétés de *C. vernus*, mais on y trouve aussi, à côté de *C. flavus*, *C. angustifolius* (*C. susianus*), *C. biflorus*, *C. versicolor* et probablement *C.* × *stellaris*. Les Crocus ont été aussi beaucoup cultivés en Hollande et l'on en trouve des descriptions dans de nombreux livres hollandais du XVIIe siècle; les mêmes espèces semblent avoir été cultivées dans les deux pays.

Dans le rapport de J. Sabine (1830) sur le Crocus de printemps alors cultivé dans le jardin de la Société britannique d'Horticulture — deux cent ans après Parkinson — on ne trouve aucune espèce nouvelle, bien que le nombre de formes cultivées se soit accru énormément (il énumère 57 variétés de *C. vernus*). Ce fait est assez remarquable, car si les espèces déjà en culture — à l'exception de *C. angustifolius* du Sud de la Russie — sont assez accessibles dans la nature, elles ne le sont pas plus que de nombreuses autres espèces qui ont passé inaperçues.

Il sera commode de considérer à part ces espèces qui sont cultivées depuis longtemps.

C. vernus. Comme on l'a déjà dit, il est commode d'appliquer ce nom à un groupe de plantes très voisines, considérées suivant les auteurs comme des espèces ou des sous-espèces. La forme qui ressemble le plus aux plantes cultivées est *C. purpureus* qui se trouve à l'état sauvage en Italie centrale. Cette espèce est probablement à l'origine, au moins principalement, des Crocus hollandais blanc, pourpre et rayé qui sont actuellement (avec le Hollandais jaune) les Crocus les plus communément cultivés dans les jardins.

C. caeruleus, plus petit, originaire des Pyrénées, des Alpes et d'autres montagnes européennes, peut aussi avoir joué un rôle, mais sa culture n'est pas facile ni commune actuellement. En dépit de son nom, il possède ordinairement dans la nature des fleurs blanches. *C. vernus* est de couleur variable à l'état sauvage et l'on en cultivait très

anciennement des formes de couleurs différentes. Le nombre de variétés s'accrut rapidement et les horticulteurs hollandais leur donnèrent des noms vernaculaires déjà utilisés à l'époque de Sabine, bien que celui-ci ait malheureusement presque toujours donné les noms latins. Le développement s'est poursuivi plus lentement par la suite et il serait probablement plus difficile maintenant de réunir une collection des 57 variétés nommées qu'au temps de Sabine. Comme *C. nudiflorus*, *C. vernus* est acclimaté depuis longtemps en Grande-Bretagne, où il a été signalé d'abord à Nottingham en 1796. Ces colonies acclimatées — par exemple celle qui existe encore actuellement dans le Sud du Berkshire, connue depuis peu après 1800 — donnent une idée des formes originelles. Les formes modernes en diffèrent peu (figure 17) sauf par leur plus grande taille.

Aucune forme sauvage de ce groupe ne paraît avoir été examinée cytologiquement, mais les études portant sur les variétés cultivées, principalement dues à Karasawa, auteur de la plus grande partie du travail cytologique fait sur le genre, indiquent que le nombre diploïde est 16. On trouve ce nombre chez certaines formes cultivées, d'autres ayant le nombre triploïde 24 ou tétraploïde 32; il existe un petit nombre de formes aneuploïdes présentant des nombres qui varient entre 18 et 30. Comme pour beaucoup d'autres plantes cultivées (par exemple les Narcisses), un accroissement du nombre des chromosomes est corrélatif d'un accroissement de la taille et les variétés à grandes fleurs — par ex. «Excelsior», dont le nombre diploïde est 29 — tendent à avoir des nombres élevés. Ces variétés cultivées sont très fécondes et peuvent ainsi donner des formes nouvelles. Aucune étude détaillée n'a été faite sur les relations entre le nombre chromosomique et la fécondité, mais la grande fécondité constitue sans doute une des raisons de l'existence d'un grand nombre de variétés dans ce groupe.

La plupart des variétés rayées montrent une distribution irrégulière des bandes, inconnue dans les autres espèces du genre. Elles ont aussi fréquemment des fleurs un peu difformes qui apparaissent d'une manière inattendue dans les clones pourpres. Il est possible que la rayure soit due à un virus analogue à celui qui provoque la panachure des tulipes, mais le fait n'a pas encore été élucidé.

C. flavus. Cette espèce, mieux connue sous le nom de *C. aureus*, est originaire des Balkans et de l'ouest de l'Asie Mineure. C'est le botaniste hollandais Clusius qui l'introduisit probablement dans les cultures en 1579; elle était certainement cultivée en 1665. Elle est aujourd'hui représentée dans les jardins surtout par le «Hollandais jaune» bien que l'on y cultive aussi des formes sauvages (figure 8) et une variété beaucoup plus pâle, *sulphureus*. La plante sauvage est peu variable sauf pour l'intensité de la couleur. Le «Hollandais jaune» est une plante relativement robuste, complètement stérile. Elle est représentée actuellement par au moins trois clones qui diffèrent par la couleur et les taches de la fleur. On a ensuite cultivé — à côté de *sulphureus* — de nombreuses autres variétés, comme la variété blanc-crème, *lacteus*. Sabine mentionne neuf variétés au total, mais elles sont maintenant presque, sinon tout à fait, disparues de la culture. Il ne semble pas y avoir eu de nouvelles créations dans l'espèce *C. flavus* durant les cent dernières années.

Le nombre diploïde de *Crocus flavus* est 8. On a signalé pour deux clones de «Hollandais jaune» des nombres de 14 et 15 respectivement et une méiose très irrégulière, ce qui explique la stérilité. L'origine doit en être complexe et résulte peut-être d'une tétraploïdie suivie d'une perte de chromosomes; il est peu probable que l'hybridation en soit responsable à cause des données historiques et morphologiques. Il ne paraît pas que l'on sache la raison de la stérilité de *sulphureus* dont le nombre diploïde est 8, normal pour l'espèce.

C. angustifolius (*C. susianus*). Comme *C. flavus*, cette espèce à fleurs jaunes, avec des taches brunes à l'extérieur, semble avoir été introduite par Clusius, mais à une date un peu plus tardive (1587). Parkinson en décrit deux formes qui diffèrent par les taches de la couronne externe du périanthe et utilise le nom de «Cloth of Gold» (Drap d'or) sous lequel on désigne encore l'espèce. Il existe encore dans les jardins deux formes cultivées sous le nom de «*susianus*» et «*susianus minor*» qui paraissent être celles de Parkinson. «*Susianus minor*» a un nombre diploïde de 12 avec une méiose normale; «*C. susianus*» un nombre diploïde d'environ 15 avec une méiose irrégulière, si bien qu'elle représente probablement une forme cultivée de la première. Aucune autre variation ne paraît s'être manifestée.

C. × *stellaris*. Cette plante était certainement connue de A. H. Haworth (1809) et très probablement aussi de Parkinson. Elle n'est pas connue à l'état sauvage. Baker, en 1873, semble avoir été le premier à suggérer que c'était un hybride entre *C. angustifolius* et *C. flavus*. Il est morphologiquement intermédiaire entre les deux et complètement stérile. Son nombre diploïde est 10, ce qu'on

peut attendre d'un hybride entre les deux formes normales de ces espèces. Suivant Karasawa, il ne se produit aucun appariement des chromosomes, ce qui confirme cytologiquement son origine supposée.

C. versicolor. Cette espèce est originaire des Rivieras française et ligurienne. Elle fut cultivée très tôt et on la trouve représentée, par la suite dans les jardins par de nombreuses formes. Sabine en compte 18. Pourtant, peut-être à cause de l'introduction d'autres espèces assez similaires, elles ont presque entièrement disparu. L'espèce est maintenant principalement cultivée sous deux formes, toutes deux blanches mais présentant des lignes pourpres différemment disposées à l'extérieur des parties externes du périanthe. Dans la nature, les fleurs lilas prédominent dans cette espèce et la persistance des formes blanches en culture est peut-être due à leur plus grande différence avec les espèces voisines (par ex. *C. minimus*, figure 6). On connaît des formes diploïdes ($2n = 26$) et des triploïdes.

C. biflorus. Cette espèce fait partie d'un groupe de Crocus de taxonomie difficile que l'on distingue grâce aux enveloppes du bulbe cerclées d'anneaux horizontaux et à leur floraison de printemps. Un groupe d'espèces à floraison d'automne qui présente des bulbes similaires et comprend *C. speciosus* (figure 10) n'en est peut-être pas très voisin. Nous considérerons plus tard d'autres membres de ce groupe. *C. biflorus* lui-même est originaire d'Italie, mais il est représenté par de nombreuses formes voisines, regardées, soit comme des variétés, soit comme des espèces distinctes, dans les Balkans et l'Asie Mineure. Toutes les formes cultivées depuis longtemps ressemblent aux plantes italiennes et sont probablement dérivées de celles-ci. Elles ont des fleurs blanches ou lilas clair, différemment rayées de pourpre sombre au dos des parties externes. L'une d'elles (var. *parkinsonii*, figure 5), dont le nom est dû originellement à Sabine, est peut-être la même qu'une forme connue de Parkinson. Une autre forme ancienne, connue sous le nom de «Crocus écossais», est entièrement stérile, comme plusieurs autres formes anciennes des jardins. Ces variétés et plusieurs autres sont encore fréquemment cultivées. Trois variétés appartenant à ce groupe ont un nombre diploïde de 8. Le «Crocus écossais», peut-être le plus éloigné des types sauvages, ne paraît pas avoir donné lieu à une étude cytologique et l'on ne connaît pas la raison de sa stérilité.

Une variété récente, «Barrii», qui se rapproche beaucoup de ce groupe possède un nombre diploïde de 7 et quelques caractères particuliers de la tunique du bulbe. Il est possible qu'il s'agisse d'un hybride avec une espèce à 6 chromosomes du groupe Aureus (par ex. *C. balansae*, figure 14) bien que cette espèce ne soit pas elle-même probablement parente de «Barrii».

Pendant cette période et même plus tard les espèces à floraison d'automne, bien qu'on en ait cultivé au moins trois, semblent avoir montré peu de variations. On ne sait si ces espèces sont moins variables en elles-mêmes que celles de printemps, ou si le manque de variations est seulement la traduction d'un manque d'intérêt. Les espèces d'automne semblent jamais n'avoir été aussi populaires que celles de printemps et ceci est encore vrai à l'heure actuelle.

Depuis 1830, le nombre des espèces en culture s'est accru énormément, surtout grâce aux efforts de trois horticulteurs et botanistes amateurs anglais, W. Herbert, G. Maw et E. A. Bowles. Chacun d'eux a rassemblé dans son jardin autant d'espèces différentes du genre qu'il l'a pu, et tous en ont publié une monographie (Herbert, 1847; Maw, 1886; Bowles, 1924 et 1952). La plupart de ces espèces, bien que certaines soient variables dans la nature, n'ont pas donné de nouvelles races cultivées mais deux d'entre elles méritent un examen plus approfondi.

C. tomasinianus. Herbert lui a donné le nom de celui qui l'avait découverte, Tommasini de Trieste, qui envoyait des bulbes à Herbert et à Maw. Elle pousse à l'état sauvage en Yougoslavie. Elle est très voisine de *C. vernus* dont elle diffère principalement par ses feuilles plus étroites et ses fleurs plus étroites et plus pointues. De toutes les espèces de Crocus, c'est la mieux acclimatée dans les jardins anglais où elle se sème elle-même. Typiquement la fleur est lavande à l'intérieur et grise à l'extérieur mais elle a considérablement varié et l'on en vend maintenant plusieurs formes sélectionnées. Un exemple est le «Pourpre de Barr» (figure 15) qui a un nombre diploïde de 16.

Au cours de ce siècle sont apparues dans les jardins des plantes qui paraissent être des hybrides entre *C. tomasinianus* et *C. vernus*; elles sont habituellement nommées comme des variétés de *C. vernus*. Elles combinent les fleurs plus grandes des formes cultivées de cette dernière avec la floraison hâtive et la coloration des fleurs de *C. tomasinianus*. Deux qui donnent lieu à des cultures commerciales sont «Vanguard» (figure 16) et «Haarlem Gem». «Vanguard» est un triploïde ($2n = 24$), ce qui est possible pour un hybride entre *C. tomasinianus* et une forme tétraploïde de *C. vernus*.

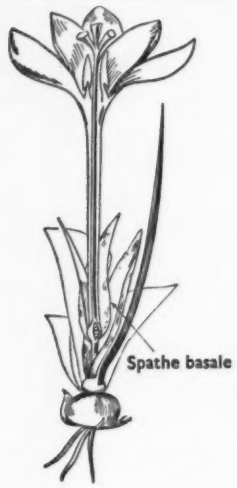


FIGURE 1 – *Schéma de Crocus, montrant la spathe basale.*

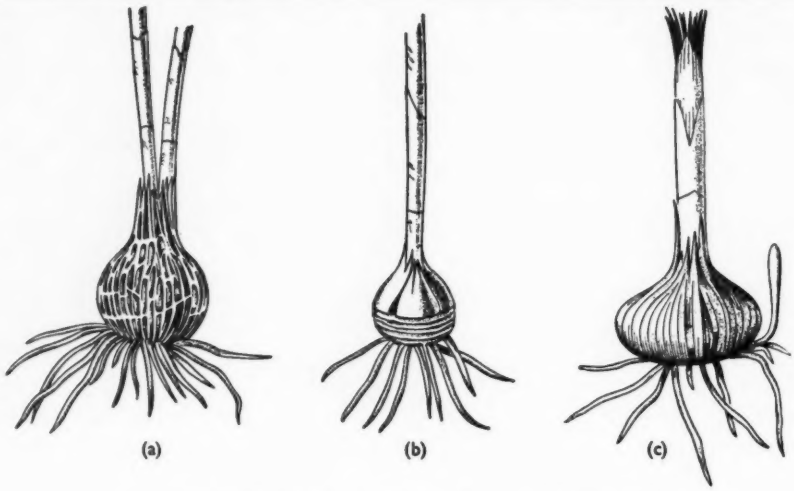


FIGURE 2 – *Bulbes de Crocus.* (*a*) *Tunique réticulée*; (*b*) *tunique annelée*; (*c*) *tunique à fibres parallèles.*

C. chrysanthus (figures 3, 18–20). Cette espèce est voisine de *C. biflorus* avec un bulbe analogue et, au moins communément, le même nombre de chromosomes ($2n = 8$). Elle en diffère par la couleur de la fleur, typiquement le même jaune doré que l'on rencontre chez d'autres Crocus (par ex. le «Hollandais Jaune»), la forme de la fleur et la présence presque constante d'une barbe noire à la base des anthères. Elle est originaire de l'ouest et du sud des Balkans et de l'Asie Mineure. Elle est très variable dans la nature pour la taille des fleurs et leur couleur; cette dernière varie d'un jaune foncé au blanc, avec ou sans coloration externe. On en a sélectionné et nommé un grand nombre de formes dont «E. P. Bowles» (figure 3).

L'origine de telles plantes ne présente pas de difficultés, mais celle d'autres formes auxquelles on donne habituellement des noms de variétés de *C. chrysanthus* est moins simple. Ainsi la variété *fuscotinctus* (figure 20), originellement décrite par Baker (1873), diffère non seulement par la forme différente des fleurs avec des anthères uniformément grises et sans barbes noires, mais aussi par son nombre de chromosomes ($2n = 10$). «Canari», qui semble en être un dérivé, possède le même nombre et une méiose presque régulière. Il semble raisonnable de penser que ces formes représentent une autre espèce, bien qu'elle ne semble pas connue à l'état sauvage.

La situation dans ce groupe est encore compliquée par l'existence d'autres espèces, notamment *C. aerius*, à fleurs bleues, et deux plantes considérées, soit comme des espèces séparées, soit comme des variétés de *C. biflorus*: *C. weldenii*, plante balkanique à fleur blanche à l'intérieur et uniformément pourpre (ou blanche) à l'extérieur et *C. adami*, originaire d'Asie Mineure, à fleurs bleues, rayées à l'extérieur.

Les plantes de jardin du type *weldenii* — appelées respectivement «*weldenii*», «*weldenii albus*» (figure 4) et «Kittiwake» — ont, d'après Karasawa, des nombres diploïdes de 15, 20 et 15. Il est donc peu vraisemblable que la première représente la plante sauvage. Les nombres suggèrent cependant qu'il s'agit d'une espèce distincte de *biflorus*. Il est très souhaitable que l'on examine cytologiquement le matériel *weldenii* sauvage.

Il est apparu beaucoup de variétés de ce groupe annelé, et il continue à en apparaître. Bien qu'on leur donne ordinairement des noms de formes de *C. biflorus* (en y incluant *weldenii*) ou de *C. chrysanthus*, il est probable que beaucoup ont en fait une origine hybride. Les formes bleues de *C. chrysanthus* (par ex. «Perle bleue», figure 18) présentent un intérêt spécial. Elles ont introduit une nouvelle gamme de couleurs dans les Crocus cultivés. La seule forme sauvage de cette espèce à présenter une coloration bleuâtre est la variété *caerulescens* qui est peut-être elle-même un hybride de *C. aerius*; seul l'extérieur de la fleur est bleuâtre. Il semble donc très possible que ces formes bleues, bien que ressemblant à *C. chrysanthus* par la forme des fleurs et la barbe noire des anthères, soient des hybrides de *C. aerius* ou de *C. adami*.

FIGURE 3 – C. chrysanthus «*E. P. Bowles*».

FIGURE 4 – *Plante connue dans les jardins sous le nom de* «C. weldenii albus».

FIGURE 5 – C. etruscus «*Variété Zwanenburg*» (*bleu*) *et* C. biflorus *var.* parkinsonii (*blanc*).

FIGURE 6 – C. minimus.

FIGURE 7 – C. sieberi *var.* atticus.

FIGURE 8 – C. flavus (C. aureus).

FIGURE 9 – Crocus medius.

FIGURE 10 – C. speciosus.

FIGURE 11 – C. asturicus «*Atropurpureus*».

FIGURE 12 – C. longiflorus *var.* melitensis.

FIGURE 13 – C. byzantinus.

FIGURE 14 – C. balansae «*Variété Zwanenburg*».

FIGURE 15 – C. tomasinianus «*Pourpre de Barr*».

FIGURE 16 – C. tomasinianus × vernus «*Vanguard*».

FIGURE 17 – C. vernus, *forme moderne pourpre*.

FIGURE 18 – C. chrysanthus «*Perle bleue*».

FIGURE 19 – C. chrysanthus «*Bronze Zwanenburg*».

FIGURE 20 – C. chrysanthus *var.* fuscotinctus.

Photographies prises par Miss V. Finnis, Waterperry Horticultural School.

CLASSIFICATION

Le système de classification le plus satisfaisant est celui de Maw qui utilise, dans cet ordre, les caractères suivants. (1) Présence ou absence de «spathe basale» (figure 1), bractée blanchâtre issue du sommet du bulbe enveloppant l'inflorescence; (2) Type d'enveloppe du bulbe (figure 2) les fibres sont-elles parallèles, réticulées, en anneaux ou entrelacées suivant un dessin en arête de poisson? (3) Floraison de printemps ou d'automne; (4) Couleur de la fleur. Même ce système n'est pas très satisfaisant. Ainsi il existe un groupe d'espèces probablement voisines appelé par Bowles le «Groupe Imperati» (il inclut *C. minimus* (figure 6), *C. etruscus* (figure 5) et *C. versicolor*). On peut les reconnaître à leurs fleurs lilas (ou blanc) à l'intérieur et ordinairement chamois à l'extérieur avec des bandes pourpres, à leur répartition géographique allant des Iles Baléares en passant par le Sud de la France, la Corse et la Sardaigne jusqu'à l'Italie et à leur nombre de chromosomes 22, 24 et 26 (nombres que l'on trouve aussi dans des espèces morphologiquement très différentes de ce groupe). Bien que les membres de ce groupe aient tous une spathe basale, *C. dalmaticus* qui n'en possède pas, paraît très voisin.

Un groupe plus satisfaisant du point de vue de la classification de Maw est le «Groupe Aureus» de Bowles, par ex. *C. balansae* (figure 14) et *C. flavus* (figure 8). Ils sont caractérisés par une tunique à fibres parallèles, l'absence de spathe basale et des fleurs jaunes (excepté certaines formes de *C. candidus*) qui apparaissent au printemps. Ils sont originaires de la Méditerranée orientale et ont ordinairement un nombre diploïde de 6 (5 espèces), rarement 8 (*C. flavus*). *C. korolkowii* fait cependant exception à la fois par sa distribution (Turkestan) et son nombre chromosomique ($2n = 20$); bien que présentant les autres caractères du groupe, il doit en être assez éloigné.

On ne peut tracer aucune séparation nette entre les espèces d'automne et de printemps. La floraison des différentes espèces s'étend de septembre à avril ou mai, et les espèces d'automne produisent leurs feuilles à des moments très variables. Quelques espèces, par ex. *C. speciosus* (figure 10) et *C. byzantinus* (figure 13) fleurissent en automne et produisent leurs feuilles au printemps; d'autres, comme *C. medius* (figure 9) produisent leurs feuilles à la fin de la période de floraison. D'autres encore, comme *C. asturicus* (figure 11) ont de courtes feuilles au-dessus du sol. Enfin quelques espèces, comme *C. longiflorus* (figure 12) les ont pleinement développées.

On ne trouve jamais dans la même espèce des fleurs bleues et jaunes (à l'exception possible de *C. chrysanthus*). Les formes blanches d'espèces à fleurs bleues sont fréquentes, mais rares pour les espèces à fleurs jaunes; quelques espèces sont toujours blanches. La couleur des fleurs est parfois plus ou moins constante dans un groupe d'espèces voisines (par ex. dans les groupes «Aureus» ou «Imperati») mais dans des groupes comme *Biflorus-chrysanthus*, dont nous avons déjà parlé, elle est très variable.

L'impression générale donnée par le genre est d'abord celle d'un petit nombre d'espèces isolées sans formes voisines. La plus frappante de celles-ci est peut-être *C. byzantinus* (figure 13). Ici les éléments des deux verticilles du périanthe sont de taille très différente, la couronne interne étant beaucoup plus petite et dressée, si bien que la fleur ressemble à un Iris.

En second lieu, il existe quelques groupes bien définis, comme l'ensemble *biflorus–chrysanthus* avec la tunique annelée du bulbe et un groupe de deux espèces d'automne ayant des bulbes similaires dont fait partie *C. speciosus* (figure 10).

Il reste alors un grand nombre d'espèces sans caractères vraiment frappants. Beaucoup tombent dans des groupes plutôt mal définis comme le groupe «Imperati» relié par l'intermédiaire de *C. dalmaticus* à une espèce comme *C. sieberi* (figure 7); ici les fleurs ont la même couleur des deux côtés, une gorge jaune et un bulbe fortement réticulé.

Les études chromosomiques ne nous aident pas beaucoup pour la classification. Certains groupes comme le groupe «Aureus» sont distincts mais beaucoup d'espèces — dont certaines très distinctes morphologiquement comme *C. byzantinus* — ont des nombres diploïdes entre 20 et 26.

RÉFÉRENCES

[1] Bowles, E. A. «A Handbook of Crocus and Colchicum for Gardeners» (première édition). Martin Hopkinson & Co. Ltd., Londres. 1924.
[2] *Idem. Ibid.* (seconde édition). Bodley Head, Londres. 1952.
[3] Gerarde, J. «The Herball or Generall Historie of Plants». Londres. 1597.
[4] Haworth, A. H. *Trans. hort. Soc.*, **1**, 122, 1812.
[5] Herbert, W. *J. R. hort. Soc.*, **2**, 249, 1847.
[6] Maw, G. «A Monograph of the Genus Crocus». Dulan & Co., Londres. 1886.
[7] Parkinson, J. «Paradisi in Sole Paradisus Terrestris». Londres. 1629.
[8] Sabine, J. *Trans. hort. Soc.*, **7**, 417, 1830.

Nouvelles techniques d'étude des mécanismes enzymatiques

par H. GUTFREUND

Il est à peine besoin de rappeler le rôle important que jouent les enzymes dans le réglage du système complexe de réactions chimiques qui caractérise les cellules vivantes. On connaît maintenant le résultat global de nombreuses réactions enzymatiques, mais il reste encore bien des détails à élucider, ce qui nécessitera le développement de nouvelles techniques. Celles-ci se classent dans deux groupes principaux: ou bien on cherche à reconnaître les intermédiaires transitoires, ou bien on fait l'étude cinétique pendant la période, souvent extrêmement brève, qui précède l'état de régime.

INTRODUCTION

Les enzymes sont des catalyseurs dont le rôle biochimique est double: leur spécificité leur permet de choisir entre différents trajets réactionnels possibles; ils accélèrent la réaction sélectionnée sans modifier l'équilibre final. Jusqu'à présent, chaque fois qu'un enzyme a été purifié et caractérisé, on a trouvé que c'était une protéine. Certains ont un groupement prosthétique ou un coenzyme — tels l'hème, ou les dérivés de la riboflavine — associé à la partie protéique, et d'autres ne contiennent que les acides aminés de la structure protéique. Il est essentiel de comprendre le mécanisme des actions enzymatiques, pour comprendre comment sont coordonnés les processus biochimiques complexes des cellules vivantes, et, ces dernières années, on a mis au point dans ce but, un certain nombre de techniques nouvelles et importantes.

Parmi les conceptions les plus anciennes, et aussi les plus fondamentales, on trouve celles de L. Michaelis et M. Menten [1]. Ils remarquent qu'en augmentant la concentration $[S]$ du substrat — c'est-à-dire le composé transformé par l'enzyme — la vitesse d'une réaction enzymatique augmente jusqu'à un maximum V_{max} constant, qui dépend de la concentration en enzyme $[E]$ et d'une constante k, fonction à la fois du système enzyme-substrat et des conditions physiques de l'expérience. Ceci indique qu'il y a des combinaisons entre enzyme et substrat (ES), qui se décomposent en produits de réaction (P), et enzyme (qui peut alors s'attaquer à de nouvelles molécules de substrat):

$$\text{Enzyme} + \text{substrat} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Enzyme/substrat}$$
$$\xrightarrow{k} \text{Enzyme} + \text{produits} \qquad \ldots.(1)$$

La loi d'action de masse permet d'écrire la constante de Michaelis K_m sous la forme:

$$K_m = \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k}{k_1} \qquad \ldots.(2)$$

Les équations (1) et (2) permettent de calculer la vitesse de réaction V:

$$V = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k\,[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

$[E]_0$ représentant la concentration totale en enzyme, soit libre, soit combiné au substrat. Si $[S]$ est très grand vis-à-vis de K_m, tout l'enzyme se trouve sous la forme combinée, et on peut écrire:

$$V = V_{max} = k[E]_0$$

Dans des conditions déterminées, on peut normalement facilement calculer K_m et V_{max} (comme d'ailleurs k si la concentration moléculaire de l'enzyme est connue) en portant $1/V$ en fonction de $1/[S]$, et en évaluant V_{max} pour $[S] = \infty$, par extrapolation au cas $1/[S] = 0$.

On utilise souvent la constante de Michaelis comme mesure de la spécificité ou de l'affinité d'un enzyme pour divers substrats. L'équation (2) montre que selon les valeurs relatives de k et de k_1, ou bien K_m sera une véritable constante d'équilibre, et donc une mesure de l'énergie de liaison entre enzyme et substrat, ou bien K_m décrira seulement un état transitoire. Les nouvelles techniques que nous allons décrire permettent de voir, entre autres choses importantes, pour plusieurs systèmes enzymatiques si K_m est ou non voisin de k_{-1}/k_1.

Le but ultime de l'étude d'une réaction enzymatique est de donner une explication chimique complète de l'interaction entre enzyme et substrat, et, de la suite de réactions qui amène la régénération d'enzyme libre, et la séparation des produits

terminaux. Ceci implique d'abord l'identification des groupements actifs sur l'enzyme, et ensuite l'étude des mécanismes de réaction. Dans le cas des enzymes à groupement prosthétique, il est relativement facile de trouver quels sont les sièges d'activité catalytique. Dans le cas d'enzymes purement protéiques, il faut s'appuyer sur les preuves que l'on peut avoir en main. Le nombre de chaînes latérales réactives des acides aminés qui forment les molécules protéiques n'est pas très grand; on les connaît en général par des analyses chimiques, et on peut les identifier dans un système enzymatique donné par des corrélations entre des réactivités et des constantes d'association d'ions connues avec des études d'inhibitions [2, 3].

Aussi bien pour l'identification des groupements actifs que pour élucider le mécanisme des réactions, il faut faire l'étude de la réaction globale dans les conditions les plus variées, avec un certain nombre de substrats différents, et pour cela, élaborer des méthodes qui révèlent les détails de la cinétique de la réaction. La réaction entre une molécule enzymatique et un substrat complexe se fait par étapes cinétiquement distinctes. La constante globale k peut caractériser une étape particulière, si celle-ci est beaucoup plus lente que les autres. Cependant, bien souvent, deux étapes ou plus se font à des vitesses du même ordre, et la vitesse globale est donnée par:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3} + \ldots + \frac{1}{k_n} \qquad \ldots.(3)$$

On a omis de cette expression la constante de vitesse k_1, correspondant à la formation du complexe enzyme-substrat initial pour la raison suivante. On peut distinguer entre la combinaison enzyme-substrat initiale, cinétiquement du second ordre et dépendant de la concentration de l'enzyme aussi bien que du substrat, et toutes les réactions consécutives entre enzyme et substrat, qui sont du premier ordre. Ceci permet de négliger k_1 quand la concentration du substrat est très élevée, et, comme on le montrera, de le mesurer quand la concentration du substrat est très basse. Dans bien des cas, la constante globale d'une réaction enzymatique—l'influence sur celle-ci du *p*H, de la température, de la composition du solvant et des modifications du substrat—ne caractérisent pas une seule étape, mais deux ou plus. Lorsqu'on formule des schémas réactionnels de mécanismes et d'équations cinétiques pour les réactions consécutives, on ne doit tenir compte que des étapes que l'on peut distinguer cinétiquement.

On a passé en revue ces dernières années bon nombre de schémas cinétiques très généraux, relatifs à des réactions enzymatiques dans des conditions variées, et avec des mécanismes hypothétiques. Nous décrirons ici toute une série de techniques nouvelles, permettant de suivre de façon continue les vitesses de réactions enzymatiques, sans effectuer de prise d'essai, pour des périodes variant de quelques millisecondes à plusieurs minutes; ces techniques ont permis d'identifier des étapes consécutives. Il nous faut des techniques permettant d'étudier des réactions aussi rapides, parce que la combinaison initiale entre enzyme et substrat est très rapide, et que, par suite, tout composé intermédiaire enzyme-substrat a une durée de vie très courte.

On a mis au point deux types de méthodes pour l'étude des étapes intermédiaires dans les réactions enzymatiques. D'abord, il y a la méthode des «intermédiaires observables», appliquée initialement par B. Chance [4] à un certain nombre de systèmes enzymatiques, auxquels participent des groupements prosthétiques ou des coenzymes dont les spectres changent pendant la réaction. Le même principe s'applique à l'étude des réactions des enzymes-protéines pures ayant des substrats dont les spectres changent au cours de la réaction. L'auteur a élaboré récemment une deuxième méthode d'analyse cinétique des étapes intermédiaires [5]; elle se fonde sur l'étude de l'accélération initiale de la vitesse de formation des produits finaux de la réaction. Quand la mesure de la vitesse de régime d'une réaction enzymatique s'étale sur des minutes, tous les intermédiaires ont déjà atteint leur concentration de régime, dès la première mesure. Mais si l'on fait des mesures pendant les premières millisecondes, la vitesse d'apparition des produits observés augmente jusqu'à ce que la concentration en complexe enzyme-substrat atteigne sa valeur de régime. On peut calculer la vitesse de formation du complexe enzyme-substrat initial, aussi bien que la vitesse de formation de tout complexe intermédiaire, à partir d'équations [5] formulées dans un certain nombre de cas particuliers de phénomènes d'accélération initiale.

MÉTHODES D'ÉTUDE DES RÉACTIONS RAPIDES

Chacune des techniques d'étude de réactions rapides mentionnées ci-dessous a été initialement mise au point pour résoudre un problème particulier. La plupart ont trouvé des applications plus vastes, mais c'est en examinant les systèmes originaux qu'on en illustrera le mieux les principes.

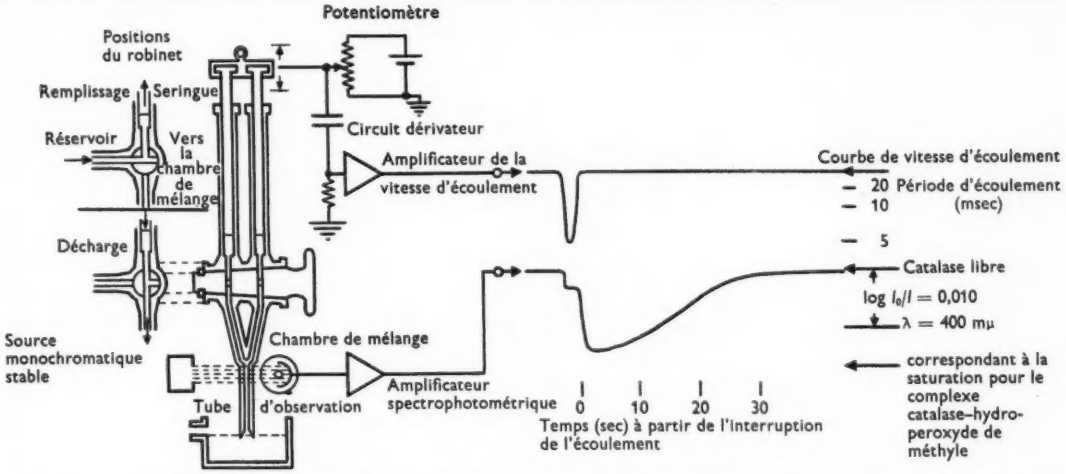


FIGURE 1 – *Schéma d'un appareil destiné à l'étude des réactions rapides par les méthodes d'écoulement accéléré et interrompu. A droite, résultats expérimentaux caractéristiques relatifs à la formation et à la décomposition, en présence d'éthanol, du complexe catalase-hydroperoxyde de méthyle. (D'après B. Chance* [9].)

La plupart de ces techniques d'étude des réactions rapides en solution sont le développement des méthodes d'écoulement continu de H. Hartridge et F. J. W. Roughton [6]. On fait passer les deux solutions qui doivent réagir l'une sur l'autre, d'abord contenues dans deux récipients séparés, dans une chambre de mélange, puis dans un tube d'observation. Si l'on maintient l'écoulement des solutions mélangées dans le tube d'observation à une vitesse connue et permanente, et qu'on observe l'état de la réaction à diverses distances de la chambre de mélange, on peut calculer la vitesse de réaction. On peut modifier la technique, au gré des besoins particuliers, en faisant varier à la fois la nature de l'écoulement et la méthode d'observation. On utilise principalement trois modes différents d'écoulement:

1. Un écoulement continu, qui implique que l'observation se fait comme décrit ci-dessus.
2. Un écoulement accéléré, avec observation en un point, où la vitesse d'écoulement varie, si bien qu'il y a variation simultanée de l'intervalle de temps qui sépare l'instant du mélange de l'arrivée au point d'observation.
3. Un écoulement interrompu, avec observation dans une chambre contiguë à la chambre de mélange, après l'interruption d'un flot très rapide.

On a fait appel à un certain nombre de méthodes d'observation. On leur demande d'enregistrer de façon rapide et continue les changements de concentration de réactifs ou de produits particuliers. Les méthodes les plus généralement applicables sont photométriques (spectrophotométriques et fluorométriques), potentiométriques (mesures de *p*H et d'oxydo-réductions), et thermiques.

Les techniques à écoulement continu, d'abord utilisées à l'étude cinétique des diverses réactions de l'hémoglobine [6], ne conviennent pas en général aux observations de systèmes enzymatiques, parce qu'elles exigent beaucoup de matière — environ un litre de solution de chaque réactif. Mais les méthodes à écoulement accéléré ou interrompu permettent une étude complète sur quelques centimètres cubes.

MÉTHODES À ÉCOULEMENT ACCÉLÉRÉ ET INTERROMPU DE CHANCE

C'est l'observation spectroscopique du déroulement d'une réaction, avec écoulement interrompu, qui reste pour le moment la technique d'étude des systèmes enzymatiques la plus utile. Des seringues assurent le passage des solutions devant réagir l'une sur l'autre dans une chambre de mélange, et, de là, dans la chambre d'observation; une troisième seringue est ajustée à l'orifice d'écoulement de cette dernière; son piston n'a qu'une très faible latitude de déplacement, juste de quoi laisser une fraction de centimètre cube traverser la chambre, avant l'arrêt brusque de l'écoulement. On enregistre la transmission lumineuse sous une longueur d'onde déterminée lorsque l'écoulement s'est arrêté. Cette méthode renseigne sur les changements de concentration des réactifs ou des produits, survenus 2 à 3 millisecondes après le

mélange. Sur l'appareil conçu primitivement par Chance (figure 1), il y avait un écoulement extérieur libre, sans seringue d'interruption; on pouvait donc l'utiliser à des expériences combinées d'écoulement accéléré et interrompu. On peut donner comme exemple d'application de la méthode, la mesure de la vitesse de combinaison d'un enzyme à hème, la catalase, avec son substrat, l'hydroperoxyde de méthyle, en présence d'éthanol. Il y a des réactions secondaires, mais les produits principaux de la réaction sont l'alcool méthylique, l'acétaldéhyde et l'eau, et en première approximation, on peut décrire la réaction par l'équation:

$$\begin{aligned} CH_3OOH + C_2H_5OH + \text{catalase} \\ \rightleftharpoons CH_3OOH\text{-catalase} + C_2H_5OH \\ \rightarrow CH_3OH + CH_3C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O \\ + \text{catalase} \qquad \ldots (4) \end{aligned}$$

La catalase possède une bande d'absorption intense vers 4000 Å; l'absorption est sensiblement réduite de moitié lors de la formation du complexe enzyme-substrat avec l'hydroperoxyde de méthyle. On verra sur la figure 1 la vitesse d'écoulement (nombre de millisecondes séparant le mélange de l'observation) et les variations d'absorption lumineuse: deux phases de cet enregistrement nécessitent une interprétation particulière. D'abord, pendant la période d'écoulement accéléré, on peut obtenir des données qui permettent le calcul de la vitesse de la combinaison rapide catalase-hydroperoxyde en complexe enzyme-substrat. Ensuite, une fois l'écoulement arrêté, on enregistre une phase de réaction plus lente; le substrat s'épuise, et il y a de moins en moins d'enzyme sous forme combinée. Ce deuxième enregistrement permet de calculer des chiffres supplémentaires relatifs à la dissociation du complexe enzyme-substrat. On a récemment passé en revue les équations cinétiques, et une série étendue de données expérimentales [7].

H. Theorell et B. Chance [8] ont appliqué une méthode ingénieuse de spectrophotométrie des réactions rapides à l'étude des étapes de la réaction de l'alcool déhydrase du foie (ADH). On peut suivre le cours de la réaction d'après les variations du spectre du coenzyme diphosphopyridine nucléotide (DPN), qui est nécessaire à la réaction:

$$\underset{\text{Enzyme}}{ADH} + \underset{\text{Coenzyme réduit}}{DPNH} + CH_3.CHO + H^+ \rightleftharpoons ADH + \underset{\text{Coenzyme oxydé}}{DPN^+} + C_2H_5OH$$

Il est difficile de mesurer la petite variation d'absorption lumineuse qu'entraîne la formation du complexe enzyme-coenzyme (ADH-DPNH), et celle qui résulte de l'oxydation de DPNH en DPN^+. On a surmonté ainsi ces difficultés: l'absorption de DPNH libre est la même à 3280 Å et à 3540 Å, mais la variation maximum de transmission moléculaire due à l'addition de ADH se situe près de 3540 Å; de plus, DPNH libre et DPNH lié à ADH ont le même coefficient de transmission à 3280 Å. Chance [9] a construit un appareil qui mesure simultanément l'absorption sur deux longueurs d'ondes ou plus: il y arrive par occultation périodique de chaque faisceau sous des fréquences différentes. Le courant de sortie de la cellule est amplifié dans un circuit qui peut, soit enregistrer séparément les variations de densité optique à chaque longueur d'onde, soit mesurer les différences d'absorption entre deux longueurs d'onde. Ces recherches ont permis à Theorell et Chance d'enregistrer la différence d'absorption lumineuse entre 3280 Å et 3540 Å aussi bien que l'absorption lumineuse totale à 3280 Å. Ils ont ainsi obtenu des renseignements aussi bien sur la vitesse de formation du complexe ADH-DPNH que sur la vitesse d'oxydation de DPNH en DPN^+, ce qui leur a permis d'interpréter la cinétique de ce système enzymatique.

Pour économiser les préparations biochimiques de grande valeur, il a fallu construire de petites chambres d'observation, avec un trajet optique de 1 à 2 mm. De plus, pour pouvoir suivre la plupart des réactions enzymatiques, il faut pouvoir déceler, soit de très petites variations de coefficient de transmission moléculaire des solutions peu concentrées soit des variations équivalentes de la concentration moléculaire du coenzyme ou du substrat. Pour cela, il a fallu mettre au point des appareils spectrophotométriques très sensibles. Il faut souvent des sources monochromatiques intenses pour déceler des variations sur une bande d'absorption étroite. Pour mesurer les variations d'intensité de la lumière transmise, il faut des photomultiplicateurs sensibles, une amplification stable, et un enregistreur à réponse rapide. Chance a porté ces diverses composantes des spectrophotomètres à écoulement à un degré de perfectionnement encore inégalé, et son appareil permet d'attaquer les problèmes les plus variés. Cependant, dans certaines applications particulières, l'appareil à écoulement interrompu plus simple, bâti par Q. H. Gibson [10] s'est révélé très utile.

APPAREIL DE GIBSON À ÉCOULEMENT INTERROMPU

On l'avait construit au début pour étudier la vitesse initiale de combinaison de l'hémoglobine

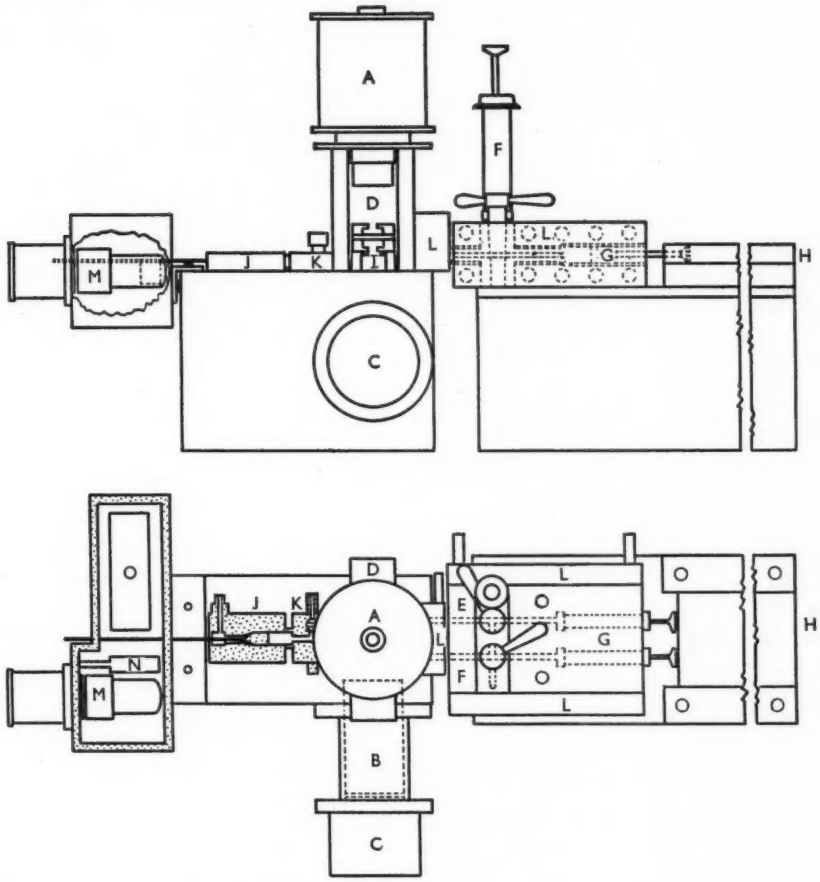


FIGURE 2 – *Elévation et plan de l'appareil à écoulement interrompu, selon Q. H. Gibson* [10]. *Explication des lettres: A, boîtier de la lampe; B, C, photomultiplicateur avec son coffre; D, supports de filtres; E, F, seringues-réservoirs de* 10 *cm*^{3}*; G, seringues de* 2 *cm*^{3} *pour faire passer la solution de E et F dans la chambre de mélange sous le boîtier et les supports de filtre; H, bloc, se déplaçant sur des cornières, pour entraîner les pistons des seringues; I, chambre de mélange; J, système pour arrêter l'écoulement; K, robinet pour l'écoulement extérieur; L, bloc d'acier où une circulation d'eau maintient une température constante; M, N, O, appareils pour enregistrer l'écoulement.*

avec l'oxygène. Sous sa forme actuelle, il n'est utilisable pour les observations spectroscopiques qu'en lumière visible; il faut des filtres pour sélectionner une longueur d'onde particulière, nécessaire pour déceler des variations dans la concentration des réactifs ou des produits. Une des particularités de l'appareil est le piston utilisé pour arrêter brusquement l'écoulement des réactifs. Il permet de ramener le temps d'arrêt à environ 1 milliseconde, donc d'étudier des réactions dont la période peut descendre jusqu'à 2 millisecondes. On verra sur la figure 2 tout l'équipement, à l'exception de l'oscillographe cathodique qui enregistre les variations d'absorption lumineuse en recevant le courant de sortie du photomultiplicateur (B).

L'auteur et ses collègues [5, 11] ont fait un très grand usage de l'appareil de Gibson dans une série d'études sur le mécanisme des hydrolyses enzymatiques. Pour étudier l'accélération initiale des hydrolyses d'ester, on a mis au point une méthode [12] pour suivre les variations de la concentration en ions H^+ spectrophotométriquement grâce à l'emploi d'indicateurs. On a utilisé les esters nitrophényliques comme substrats d'enzymes hydrolytiques, et on a pu distinguer spectroscopiquement les différentes étapes des réactions entre enzyme et substrat.

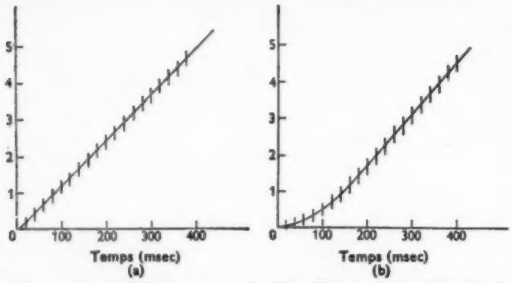


FIGURE 3 – *Diagrammes de l'oscillographe indiquant les variations de couleur de l'indicateur, pendant la phase initiale de l'hydrolyse enzymatique d'un ester.* (a) *Hydrolyse catalysée par la trypsine de l'ester éthylique de la benzoyl-arginine (enzyme,* 10^{-6} *M; substrat,* 4×10^{-5} *M).* (b) *Hydrolyse, catalysée par la ficine, du même ester (enzyme,* 10^{-4} *M; substrat,* 10^{-2} *M).* (*D'après H. Gutfreund* [5].) *En ordonnées, les variations de densité optique en unités arbitraires.*

On verra sur la figure 3 l'enregistrement des variations de concentration en ions hydrogène pendant l'hydrolyse de l'ester éthylique de la benzoyl-L-arginine (BAEE) catalysée par la trypsine ou la ficine, en présence de *p*-nitrophénol 10^{-3} M, au *p*H 7,0:

$$\mathrm{BAEE} + \mathrm{H_2O} \overset{\text{ficine}}{\underset{\text{trypsine}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{BA^-} + \mathrm{H^+} + \mathrm{C_2H_5OH}$$

Dans la réaction avec la trypsine, la vitesse initiale de formation du complexe enzyme-substrat est très grande, ($k_1 > 5 \times 10^6\ \mathrm{M^{-1}\,sec^{-1}}$), et même si la concentration du substrat est très basse, l'état de régime est atteint en quelques millisecondes. Avec la ficine, la réaction initiale est bien plus lente ($k_1 = 5 \times 10^2\ \mathrm{M^{-1}\,sec^{-1}}$), et il est possible d'observer l'accélération de la vitesse d'apparition des produits avant l'établissement de l'état de régime. On a décrit de façon assez détaillée [13] des méthodes pour déduire les constantes de vitesse de l'étude de l'accélération initiale.

Dans l'hydrolyse enzymatique des esters nitrophényliques (acétates ou phosphates suivant l'enzyme), on peut très bien analyser les diverses étapes, hydrolyses ou transfert. H. Gutfreund et J. M. Sturtevant [11] ont suivi la vitesse de libération du nitrophénol et de l'acétate pendant la phase initiale de la réaction en présence de chymotrypsine, et ont pu montrer qu'il est nécessaire et suffisant de postuler un mécanisme en trois étapes pour expliquer les résultats expérimentaux observés avec un très grand nombre de substrats. Cependant, avec divers substrats, c'est la deuxième ou la troisième étape qui détermine la vitesse. La première étape est une adsorption rapide; la deuxième est la formation d'un composé acyl-enzyme, avec libération simultanée de la partie basique du substrat; la troisième enfin est l'hydrolyse de ce composé acyl-enzyme. Il y a des indications expérimentales que l'enzyme est acylé sur un hydroxyle de la sérine, qui est en interaction avec un des groupements imidazole de la surface enzymatique. L'auteur applique actuellement des méthodes analogues à l'étude d'un certain nombre de réactions enzymatiques.

MÉTHODE PAR FLUORESCENCE

H. Theorell et A. P. Nygaard [14] ont trouvé que les mesures de fluorescence pouvaient être jusqu'à mille fois plus sensible que la spectrophotométrie pour étudier certaines réactions de dissociation des complexes enzyme-coenzyme. Lorsque la flavine mononucléotide s'attache à sa protéine pour former le ferment jaune, la fluorescence disparaît. La réaction directe ($k_1 \simeq 10^5\ \mathrm{M^{-1}\,sec^{-1}}$) a été trouvée du second ordre, tandis que la dissociation ($k_{-1} \simeq 10^{-3}\ \mathrm{sec^{-1}}$) est du premier. On a mesuré les constantes avec une grande précision, dans des conditions très variées, ce qui a permis des déductions sur le mode de combinaison entre enzyme et coenzyme.

Theorell [15] a aussi appliqué la méthode par fluorescence à une étude supplémentaire du système alcool-déhydrase diphosphopyridine nucléotide, dont nous avons déjà parlé (p. 220). Le DPNH a une fluorescence de même intensité, qu'il soit libre ou lié à l'ADH, mais le DPN n'est pas fluorescent. La méthode par fluorescence a permis à Theorell de faire des expériences en solution très diluée (10^{-6} M). En combinant ces résultats avec ceux que l'on avait obtenus par spectroscopie, on a gagné beaucoup de renseignements supplémentaires sur la succession des événements pendant la réaction réversible mentionnée ci-dessus.

ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DES RÉACTIONS ENZYMATIQUES

Puisque toute réaction chimique s'accompagne d'un échange de chaleur, la méthode d'enregistrement continu la plus générale pour le calcul des données cinétiques doit être, en principe, calorimétrique. Comme beaucoup de réactions enzymatiques s'accompagnent d'une variation de l'état d'ionisation des réactifs, le choix de tampons convenables peut amener un phénomène thermique important, et en utilisant des tampons différents, on peut distinguer entre étapes ioniques et non-ioniques.

Ces dernières années, Sturtevant a publié des données calorifiques précises relatives à un certain

nombre d'hydrolyses enzymatiques [16]. Leurs périodes étaient seulement de quelques minutes, et les données ne valaient que pour la vitesse de régime. Ces mesures ont une grande valeur; elles donnent des renseignements calorifiques sur la réaction, mais aussi, on a un enregistrement continu, et la sensibilité est telle qu'on peut mesurer des vitesses dans des cas où la concentration du substrat demeure apparemment constante.

Jusqu'à présent, on n'a pas encore appliqué aux systèmes enzymatiques des techniques rapides, utilisant des changements de température, pour mesurer les vitesses de réactions dont les périodes sont très inférieures à une minute. La méthode thermique à écoulement continu qui a réussi jusqu'à présent serait trop coûteuse en enzymes, et on en est encore à la phase de mise au point d'un calorimètre à écoulement interrompu, d'une sensibilité et d'une rapidité suffisantes pour surmonter cet inconvénient.

MÉTHODES DIVERSES ET DÉVELOPPEMENTS ULTÉRIEURS

On a mis au point plusieurs autres modifications des techniques rapides décrites ici. Bien qu'on ne les ait pas encore utilisées à l'étude de systèmes isolés, elles trouveront peut-être cependant une application dans le proche avenir. Chance [17] a pu enregistrer simultanément un certain nombre de propriétés physiques (spectre, pression d'oxygène, *p*H) pendant la respiration dans divers systèmes biologiques, et a surmonté les difficultés que présente la mesure dans des suspensions troubles des petits déplacements spectraux corrélatifs de l'oxydation des cytochromes.

Gibson [18] a montré que l'on pouvait utiliser la photolyse par éclair dans l'étude de réactions très rapides entre l'hémoglobine et l'oxygène ou l'oxyde de carbone. Si l'on expose une solution de carboxyhémoglobine à la lumière fournie par une lampe à décharge-éclair, il y a décomposition en hémoglobine et oxyde de carbone. On peut suivre la recombinaison de l'hémoglobine soit avec l'oxyde de carbone, soit avec l'oxygène, après l'éclair, par les méthodes spectroscopiques habituelles. Chance [17] a employé des méthodes d'amorçage photochimique: ces procédés permettent l'étude de réactions bien plus rapides que les méthodes d'écoulement, puisqu'on n'est plus limité par la vitesse de mélange finie des deux solutions.

Dans l'avenir, ce sont vraisemblablement des combinaisons des méthodes décrites ci-dessus qui permettront les plus grands progrès dans l'étude cinétique de systèmes enzymatiques isolés. En observant sous diverses longueurs d'onde, en mesurant des grandeurs physiques différentes, on peut étudier de plusieurs façons une réaction unique, et faire le tableau de la succession complexe d'événements chimiques dont l'ensemble constitue la réaction globale.

RÉFÉRENCES

[1] MICHAELIS, L. et MENTEN, M. *Biochem. Z.*, **49**, 333, 1913.

[2] GUTFREUND, H. *Research*, **9**, 21, 1956.

[3] ALBERTY, R. A. *J. Cell. Comp. Physiol.*, **47**, *Suppl.* 1, 245, 1956.

[4] CHANCE, B. *Advanc. Enzymol.*, **12**, 153, 1951.

[5] GUTFREUND, H. *Disc. Faraday Soc.*, **20**, 167, 1955.

[6] HARTRIDGE, H. et ROUGHTON, F. J. W. *Proc. roy. Soc., A*, **104**, 376, 1923.

[7] CHANCE, B. «Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions». Interscience Publishers Inc., New-York. 1953.

[8] THEORELL, H. et CHANCE, B. *Acta chem. scand.*, **5**, 1127, 1951.

[9] CHANCE, B. *Rev. sci. Instrum.*, **22**, 619, 627, 634, 1951.

[10] GIBSON, Q. H. et ROUGHTON, F. J. W. *Proc. roy. Soc., B*, **143**, 310, 1955.

[11] GUTFREUND, H. et STURTEVANT, J. M. *Biochem. J.*, **63**, 656, 1956; *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **42**, 719, 1956.

[12] BRINKMAN, R., MARGARIA, R. et ROUGHTON, F. J. W. *Phil. Trans., A*, **232**, 65, 1933.

[13] «The Physical Chemistry of Enzymes», *Disc. Faraday Soc.*, **20**, 1955.

[14] THEORELL, H. et NYGAARD, A. P. *Acta chem. scand.*, **8**, 877, 1954.

[15] THEORELL, H. *Disc. Faraday Soc.*, **20**, 224, 1955.

[16] STURTEVANT, J. M. *J. Amer. chem. Soc.*, **73**, 2454, 1951; **75**, 2015, 1953; **76**, 2087, 1954; **78**, 1349, 1956.

[17] CHANCE, B. *Science*, **120**, 767, 1954.

[18] GIBSON, Q. H. *Disc. Faraday Soc.*, **20**, 287, 1955.

Chimie des hautes températures

par G. PORTER

La chimie des réactions à température élevée soulève nombre de questions importantes tant théoriques que pratiques. Notre article s'occupe des réactions à des températures allant jusqu'à 5000° environ: au delà, aux pressions ordinaires, les espèces moléculaires disparaissent et la matière se compose presque entièrement d'atomes et d'ions. Un des problèmes envisagés est la mesure de la chaleur latente de sublimation du carbone, une constante physique dont la détermination a été le succès le plus notable de la dernière décennie.

Malgré les avances dans le domaine de l'énergie nucléaire les réactions chimiques demeurent les sources principales de chaleur et, partant, d'énergie. Comme toute machine thermique repose sur la deuxième loi de thermodynamique, son rendement est proportionnel à l'écart des températures entre lesquelles elle fonctionne: pour l'accroître il suffit, en somme, d'obtenir des températures effectives de plus en plus élevées. C'est là, sans doute, la raison principale de l'intérêt voué actuellement aux réactions à haute température, surtout dans le cas des moteurs plus récents à réaction et à fusée. Les problèmes pratiques exigent une connaissance accrue des réactions gazeuses du combustible et du comportement des solides réfractaires à température élevée.

D'autres problèmes de la chimie des hautes températures interviennent dans le vol extra-rapide. L'onde de choc à l'avant d'un avion supersonique élève la température de l'air derrière la crête de choc; à Mach 4 la proue de l'avion atteindrait 1000° si elle n'était pas refroidie. A des vitesses plus grandes la température est telle qu'elle permet la réaction de l'azote avec l'oxygène donnant des oxydes d'azote: dans les calculs aérodynamiques on doit donc prévoir des variations possibles dans la composition du gaz. Le problème ultime de haute température en vol est celui de la «rentrée»; il compte lorsqu'un projectile ballistique à longue portée réintègre l'atmosphère à grande vitesse, car il risque de se vaporiser avant d'arriver à destination.

L'application pratique des températures élevées ne se limite évidemment pas au vol. L'industrie chimique emploie actuellement des températures voisines de 2000° pour une multiplicité d'usages et il est peu probable qu'on découvrira des matériaux capables de contenir une réaction se produisant à des températures sensiblement plus élevées, tout comme une paroi de four est capable d'emprisonner le matériau réactif. Mais ceci n'exclut pas l'utilisation de températures plus élevées pour des transformations chimiques; à vrai dire, elles sont courantes dans les arcs électriques et dans quelques flammes où il n'y a pas de récipient du tout, ou bien sa température est fort au-dessus de celle de la zone de réaction. En tant que science des molécules la chimie peut probablement s'arrêter à la limite supérieure de 5000° environ; au-delà de cette température, à la pression normale, la matière est entièrement gazeuse et se compose essentiellement d'atomes et d'ions. A des températures de cet ordre toutes les réactions en phase gazeuse sont extrêmement rapides et il est douteux qu'il y ait un avantage quelconque à opérer à des températures plus élevées que celles de l'heure. Ce n'est toutefois pas le cas des systèmes condensés, car l'emploi de températures et de pressions élevées permet d'effectuer des transformations fort utiles, surtout des modifications de phases. L'exemple le plus frappant de cette catégorie est la conversion du graphite en diamant dans un appareil capable de supporter 3000° et une pression de 100 000 kg/cm^2 pendant quelques minutes [1]. Cette méthode ouvre bien des possibilités pour la synthèse de matériaux nouveaux; notons, par exemple, la production récente de plusieurs formes nouvelles de silice [2].

Au-delà de 5000° la matière devient une sorte de plasma ionisé dont l'étude appartient à deux sciences jeunes, l'hydrodynamique électrique et magnétique; à quelques millions de degrés nous sommes au seuil des réactions thermonucléaires. Ni l'une ni l'autre n'appartient à la chimie telle que nous l'avons définie.

Voyons quels sont les problèmes principaux de la chimie des températures élevées. Il y a d'abord le problème pratique de la production de températures élevées par des moyens chimiques. En deuxième lieu nous devons découvrir la nature des substances qui sont stables à température élevée et les rapports d'équilibre qui les unissent.

Et pour finir nous devons étudier la vitesse de réaction aux températures élevées, puisqu'elles peuvent régir la vitesse de propagation de la flamme et de phénomènes apparentés.

TEMPÉRATURES ÉLEVÉES DUES À DES RÉACTIONS CHIMIQUES

La conversion d'énergie chimique en chaleur à haute température fournit toujours une des méthodes les plus commodes pour l'obtention de ces températures. Si la réaction a lieu de façon adiabatique, l'élévation finale de température est simplement la chaleur de réaction à la température initiale divisée par la capacité calorifique des produits intégrée entre les deux températures.

Un brûleur Bunsen ordinaire atteint 1800° juste au-dessus de la zone de réaction: cette température est fort proche de celle qui dérive du calcul précédent en supposant que les produits finaux de la réaction sont l'eau et l'anhydride carbonique. Une flamme de méthane et d'oxygène en proportions stœchiométriques atteint 2700°, mais si l'on fait le calcul avec la même hypothèse on trouve 5000°. La contradiction provient de ce que même à l'équilibre les gaz produits par la combustion sont fortement dissociés en CO, H_2 et O_2 et même en radicaux libres et en atomes comme OH, O et H. En fait le radical libre OH constitue 14% des produits de cette flamme juste au-dessus de la zone de réaction. Cette dissociation utilise une bonne part de la chaleur de réaction et limite la température de la flamme à tel point que sa valeur finale n'est plus déterminée que par la variation de l'enthalpie (la teneur en chaleur), et la nature des produits à l'équilibre d'une réaction à haute température est un facteur important. Un exemple intéressant de l'espèce est la flamme cyanogène-oxygène, qui brûle en donnant CO et N_2. Aucune de ces molécules ne se dissocie sérieusement au-dessous de 3700°, et bien que la chaleur de réaction soit fort modérée le mélange donne la flamme la plus chaude qu'on connaisse: elle atteint presque la température théorique de 4600°. D'autres flammes fort chaudes, comme celles du fluor-hydrogène (4500°), de l'aluminium-oxygène (3500°) et du béryllium-oxygène (4500°) ont également des produits de réaction fort stables.

Ces températures sont suffisantes pour fondre tout solide connu et s'approchent sans doute de la limite qu'on peut atteindre avec des combustibles conventionnels. L'emploi d'ozone au lieu d'oxygène donnera une chaleur de réaction plus grande et une température plus élevée, mais pour obtenir des températures supérieures à celles-ci il faudra sans doute utiliser des combustibles qui sont déjà notablement dissociés en atomes, ceux d'oxygène, par exemple. On peut penser que ce n'est pas là une voie très encourageante, mais il serait imprudent de la rejeter sous prétexte qu'elle est impraticable. D'une part, il y a une source d'atomes d'oxygène dans la haute atmosphère, juste où elle pourrait servir au vol de fusées: à 125 km au-dessus de la surface de la terre la concentration photostationnaire d'atomes d'oxygène dépasse celle des molécules, mais malheureusement la concentration des deux est faible. D'autre part, on a récemment mis au point des méthodes pour stabiliser des atomes et des radicaux libres en les gelant dans une matrice à température très basse [3] et leur emmagasinage en grosse quantité n'est pas exclu.

Cette possibilité est étudiée très activement.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES À HAUTE TEMPÉRATURE

On peut employer le four pour étudier les équilibres jusqu'à 1700° environ; pour des températures plus élevées on se servira de flammes dont les gaz surmontant la zone de réaction sont essentiellement en équilibre. La recherche actuelle s'attache surtout à identifier les espèces principales qui existent dans les systèmes de gaz en équilibre à haute température, mais même ce sujet n'est pas très avancé. Les méthodes de détection les plus fertiles semblent être la spectroscopie optique, la spectrométrie de masse et la spectrométrie à fréquence hertzienne.

La spectroscopie nous a appris il y a longtemps que bien des substances qui se trouvent dans des gaz chauds n'existent jamais en quantité décelable à température plus basse. Ainsi, le cône vert de la flamme du gaz ordinaire provient surtout de l'émission de la molécule C_2, mais on décèle généralement aussi OH et CN. Si l'on introduit divers produits additifs dans la flamme sous forme de gaz ou de solution atomisée on peut examiner les spectres d'une grande variété d'autres espèces. On peut modifier la température d'une flamme en changeant les proportions du mélange et l'étude de la variation de la température en fonction de la composition permet de mesurer les constantes thermochimiques. Les flammes gazeuses sont fortement ionisées: on peut au moyen d'ondes hertziennes mesurer la concentration d'électrons, dont la variation en fonction de la température permet de déduire des données thermochimiques sur l'espèce ionique. Par exemple on a mesuré

de cette manière l'affinité du radical OH pour les électrons [4].

Dans le domaine de l'équilibre à haute température une partie, des plus absorbantes, se rapporte à l'espèce gazeuse en équilibre au-dessus de solides à point de fusion élevé, notamment les oxydes et les sels inorganiques. Ces espèces sont souvent fort nombreuses et parfois assez inattendues. Ainsi l'on a observé les molécules gazeuses Ba_2O, Ba_2O_2, BaO et Ba_2O_3 au-dessus de l'oxyde de baryum [5] et tous les hydrates alcalins se présentent à l'état de molécules gazeuses. L. Brewer [6] a trouvé qu'à l'état gazeux le chlorure cuivreux existe surtout comme polymère triple $(CuCl)_3$; on a trouvé qu'il a la forme d'un anneau froncé.

Un exemple suffira pour illustrer certaines des difficultés de la thermochimie à haute température. Cet exemple est particulièrement important, car c'est la détermination de la chaleur latente de sublimation du carbone, soit l'énergie nécessaire pour extraire du graphite un gramme d'atomes de carbone. La méthode orthodoxe est de mesurer la tension de vapeur de la substance à une série de températures et à appliquer l'équation Clausius-Clapeyron. Mais pour le carbone dont la pression de sublimation aux températures pratiques est fort basse, le plus simple est de mesurer la vitesse d'effusion de vapeur de carbone sortant par un orifice de dimension connue d'un four contenant du carbone solide à haute température. L'expérience a été effectuée très souvent dans bien des laboratoires mais les résultats sont des plus discordants: ceux enregistrés pour la chaleur latente de sublimation varient de 110 à 190 kcal/atome gramme, et il y a moins de trois ans la valeur exacte était purement hypothétique. Une méthode de mesure différente, basée sur la détermination spectroscopique de l'énergie de dissociation de molécules comme l'oxyde de carbone, n'a fait qu'embrouiller le problème, car elle a fourni une série de valeurs apparemment très précises pour la chaleur latente couvrant une gamme aussi grande que celle des méthodes thermiques. On savait toutefois qu'une seule de ces valeurs était la vraie et, pour la trouver, il suffisait donc d'obtenir une mesure modérément précise par une méthode indépendante.

Une difficulté majeure inhérente à la détermination de la chaleur de sublimation à partir de la mesure de tension de vapeur, est la présence d'impuretés plus volatiles que le carbone, capables de vicier les résultats même à l'état de traces. La méthode d'effusion, elle, était compliquée par la dimension de l'orifice à prévoir pour le passage de la vapeur: l'ouverture devait être suffisante pour compléter l'expérience en un laps de temps raisonnable, mais elle devait être assez petite pour assurer l'établissement d'un équilibre solide-gaz vrai. Mais la difficulté la plus sérieuse n'a été reconnue que récemment dans l'histoire du problème: c'est que les particules émanant de la surface de carbone n'étaient pas nécessairement toutes des atomes simples et la chaleur latente mesurée se rapportait réellement à une espèce gazeuse distincte des atomes de carbone. On savait que la molécule diatomique C_2 était stable mais on était en droit de penser que sa contribution à la chaleur latente était minime. La spectroscopie venait tout juste de révéler l'existence de C_3 et l'on n'avait aucune raison de croire que cette molécule jouait un rôle quelconque dans la vapeur en équilibre.

On finit par résoudre le problème au moyen du spectrographe de masse et il paraît bien qu'à l'avenir cet instrument occupera une place de premier plan dans la recherche relative à l'équilibre à haute température, car il surmonte toutes les difficultes précitées: en effet il permet d'estimer des quantités minimes de gaz et chaque espèce peut être identifiée séparément. Quand cette technique fut appliquée [7, 8] au problème de la chaleur latente de sublimation du carbone, on se rendit compte que la question était plus complexe qu'elle en avait eu l'air auparavant. On trouva que C_3 était effectivement un constituant important de la vapeur à côté de C et de C_2, mais on trouva aussi C_5 et des quantités appréciables d'ions négatifs de carbone allant de C^- à C_8^-. L'étude de la variation des proportions relatives de ces espèces en fonction de la température donna leur chaleur de formation en plus de la chaleur latente de sublimation du carbone, L_c. Des travaux ultérieurs ont confirmé ces expériences et ont fixé à 170,89 ± 0,5 kcal/atome gramme à 25° la valeur de L_c, et ont résolu le problème thermochimique dominant de l'époque.

CINÉTIQUE DES HAUTES TEMPÉRATURES

L'étude de la cinétique des températures élevées est forcément celle des réactions rapides, mais l'inverse n'est pas vrai puisque beaucoup de réactions sont très rapides à la température ordinaire. La vitesse de réaction est généralement bien exprimée par l'équation

$$\text{Vitesse de réaction} = Ae^{-E/RT}$$

où E est l'énergie d'activation, R la constante gazeuse et A un facteur de fréquence presque indépendant de la température. Si l'on élève la température l'importance du facteur fréquence de

l'équation de vitesse va en croissant par rapport à l'énergie d'activation. A mesure que la vitesse de réaction augmente on ne pourra bientôt plus envisager le mécanisme en ces termes familiers qui reposent sur le concept de la distribution équilibrée d'énergie parmi les divers mouvements des molécules; on sera arrivé au stade où la vitesse de transfert de l'énergie elle-même devient importante. L'étude des réactions très rapides et du transfert d'énergie sont donc deux aspects particulièrement importants de la cinétique des réactions à température élevée. Au surplus les propriétés d'états excités électroniquement peuvent jouer un rôle considérable.

Le problème expérimental le plus saillant à résoudre est d'élever la température assez rapidement pour qu'on puisse effectuer des mesures de vitesses significatives. Si cette condition est remplie, les techniques électroniques permettent généralement d'étudier la réaction, même si elle ne dure que quelques microsecondes. Mais si la réaction elle-même est aussi brève, il est nécessaire forcément d'élever la température en un temps plus court encore, et, d'autre part, il faut que cette élévation ait lieu de façon homogène au sein du matériau examiné. Supposons, par exemple, qu'on veuille étudier la cinétique de la décomposition thermique d'éthane en éthylène et hydrogène à 1500°, température à laquelle la demi-période de décomposition est d'un millionième de seconde. A 1000° la demi-période est d'un trois-centième de seconde et si nous nous attardons à cette température pendant cette durée la portion majeure de notre matériau aura réagi bien avant même que l'expérience à 1500° ait commencé. La méthode qu'on adopte généralement pour les réactions gazeuses plus lentes — l'admission des gaz dans un récipient chauffé à la température requise—serait absolument futile puisque la vitesse de décomposition observée serait réglée par la vitesse de diffusion et non celle de la réaction chimique. Des méthodes de flux sont parfois utiles, notamment pour l'étude de flammes, mais l'interprétation de ce genre de système est rarement possible en raison des phénomènes complexes de diffusion qui y sont associés.

Le problème se ramène à celui d'élever la température du gaz très rapidement et de façon homogène, indépendamment du récipient. Deux méthodes principales remplissent ces conditions: la compression adiabatique rapide, et spécialement sa forme extrême, où l'on emploie des ondes de choc, et l'irradiation, dont la forme la plus efficace est un bref éclair visible ou ultra-violet. L'arc électrique est également une méthode puissante et fort simple, mais il est moins utile aux études cinétiques du fait que la température y est irrégulièrement répartie.

L'application d'ondes de choc est une innovation de fraîche date dans la recherche chimique. Le principe en est simple. Si l'on comprime un gaz brusquement il s'échauffe quelque peu; si l'on applique la pression très rapidement, comme dans le cas d'une explosion, une grande proportion de l'énergie mécanique est transformée en chaleur. Au laboratoire on produit le choc de façon fort commode: on fait éclater le diaphragme qui sépare deux parties d'un tube contenant des gaz à des pressions très différentes. On peut ainsi atteindre des températures de plusieurs milliers de degrés, et ce, chose tout aussi importante, de façon tout à fait uniforme dans le gaz, en un temps extrêmement court. La crête du choc est fort nette parce qu'elle échauffe le gaz et accroît de ce fait la vitesse du son dans le gaz qui lui succède; en conséquence l'onde tend à s'empiler en donnant une crête de choc n'ayant que quelques molécules d'épaisseur. De plus la crête peut atteindre une vélocité si élevée qu'elle traversera deux fentes, à un millimètre d'intervalle, en une microseconde environ. Si l'on examine la crête de choc à son passage par une méthode optique quelconque, on peut fort aisément porter la température du gaz à plusieurs milliers de degrés et commencer la mesure de réactions en son sein en quelques microsecondes.

On n'a examiné que peu de problèmes chimiques cinétiques avec le tube de choc jusqu'ici, notamment la dissociation des oxydes d'azote [9] et celle des molécules d'halogènes en atomes [9, 10]. La dernière était un exemple exceptionnel de la méthode cinétique puisque la constante de vitesse peut aussi s'obtenir par l'étude de la photolyse par éclairs de la réaction inverse (recombinaison) à basse température. Les deux méthodes livrent une expression pour la vitesse de dissociation du brome sur un intervalle de température tel que la constante de vitesse varie par un facteur de 10^{27}. La technique à choc permet d'entrevoir qu'elle constituera un outil des plus efficaces pour l'analyse de la cinétique des réactions gazeuses à haute température.

La seconde méthode pour la production d'une élévation rapide de la température exploite l'énergie d'un éclair lumineux de quelques microsecondes mais on ne l'a pas encore étudiée dans son application spéciale à la recherche sur les hautes températures. On s'en est servi abondamment pour produire une dissociation rapide ou pour l'excitation électronique [11], mais dans ces applications on

s'attache généralement à garder le système aussi isothermique que possible en opérant avec un excès de gaz inerte. Le cours des réactions qui s'ensuivent est étudié comme à l'ordinaire, à l'aide de techniques optiques et électroniques. Si l'on omet le gaz inerte et si la substance absorbe bien la lumière, on observera une élévation rapide de la température, parce que toute l'énergie absorbée non utilisée en réactions chimiques se dissipera en chaleur. L'énergie absorbée sera facilement de l'ordre de 100 kcal/mole et les accroissements de température correspondants seront considérables aussi; si la chaleur spécifique du gaz restait stationnaire à 5 cal/mole on atteindrait une température de 20 000°. Comme d'habitude la dissociation gazeuse réduit la température de façon appréciable, mais au début la vitesse d'échauffement est fort élevée malgré tout. L'inconvénient de la méthode est qu'elle se limite aux gaz qui absorbent la lumière et que la plupart d'entre eux (il y a des exceptions) se décomposent photochimiquement. Elle présente cependant l'avantage que l'élévation de la température se répartit de façon bien homogène sur un parcours gazeux assez long; on se sert communément de tubes de réaction d'un mètre de longueur, ce qui a permis de voir les spectres d'absorption de produits intermédiaires qu'on ne peut déceler d'aucune autre manière. L'application principale de l'échauffement par rayonnement d'éclairs est jusqu'ici l'amorçage d'explosions; une zone de réaction prolongée a l'avantage ici de déceler et d'estimer les produits intermédiaires en fonction du temps pendant la réaction explosive. On a appliqué cette méthode à des problèmes cinétiques à haute température ayant une portée pratique, tels que le mécanisme de la formation de carbone et de l'action anti-détonante dans les moteurs à explosion.

LA «TEMPÉRATURE» DANS LES RÉACTIONS RAPIDES

Un des problèmes les plus intéressants de la cinétique des réactions rapides est lié au fait que la température elle-même est souvent difficile à définir clairement. Les molécules sont en équilibre thermique relatif dans une réaction plus lente, même si les gaz ne sont pas en équilibre chimique et l'énergie est répartie parmi les divers degrés de liberté de façon bien précise. La répartition d'énergie de Boltzmann est la base de toutes les expressions des théories de vitesse de réactions.

Dans une réaction rapide typique — la réaction de combustion d'une flamme — les gaz sont portés à température élevée, traversent une série de changements chimiques des plus complexes, et quittent la zone de réaction comme gaz brûlés souvent en moins d'un millième de seconde. Il n'est pas surprenant que, dans ces circonstances, l'équilibre thermique ne persiste plus à tous les stades de la réaction. L'absence d'équilibre thermique se remarque le mieux quand on mesure la «température» de la zone de réaction par diverses méthodes. Toutes les méthodes concordent bien quand on les applique aux gaz brûlés surmontant la zone de réaction, mais elles donnent des résultats les plus contradictoires quand il s'agit de la réaction elle-même. Si l'on utilise une méthode reposant sur le degré d'excitation électronique — la méthode courante d'inversion de la raie de sodium, par exemple — on trouvera peut-être que la température observée dépend non seulement de l'élément employé mais même de ses niveaux électroniques particuliers. On a trouvé par l'inversion des raies de fer des valeurs mesurées allant jusqu'à 8000° dans des flammes dont le maximum théorique ne dépassait pas 1700°. La situation ne s'améliore guère quand on mesure des températures liées à d'autres facteurs indépendants. La «température de rotation», jugée d'après la répartition d'intensité» des raies de rotation de molécules du type OH et C_2, peut atteindre 10 000°; les intensités de vibration aussi présentent des anomalies. Les «températures de translation», que l'on pourrait normalement supposer vraies, paraissent anormalement élevées dans certains cas quand on les mesure par l'écartement Doppler de raies spectrales. Certaines flammes, celles de H_2 et CO notamment, ne s'écartent pas trop de la normale, tandis que d'autres, celles des hydrocarbures, par exemple, sont fort anormales [12].

Ces anomalies proviennent certainement de la faillite de la répartition de Maxwell-Boltzmann lorsque des gaz subissent une réaction rapide et l'on doit s'y attendre de façon quasi générale dans la cinétique des hautes températures. La diversité des températures indiquées par des méthodes différentes nous informent péremptoirement de l'insuffisance de ces équations qui ne contiennent qu'un seul terme pour l'énergie et un seul terme pour la température.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M. et Wentorf, R. H. *Nature, Lond.*, **176**, 51, 1955.

[2] Sosman, R. B. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **54**, 655, 1955.

[3] Voir, par exemple, NORMAN, I. et PORTER, G. *Proc. roy. Soc., A*, **230**, 399, 1955; et BROIDA, H. P. «Unstable Chemical Species». New York Academy of Sciences Monograph. 1956.
[4] SMITH, H. et SUGDEN, T. M. *Proc. roy. Soc., A*, **211**, 31, 1952.
[5] PORTER, R. F., CHUPKA, W. A. et INGHRAM, M. G. *J. chem. Phys.*, **23**, 1347, 2159, 1955.
[6] BREWER, L. et LOFGREN, N. L. *J. Amer. chem. Soc.*, **72**, 3038, 1950.
[7] CHUPKA, W. A. et INGHRAM, M. G. *J. phys. Chem.*, **59**, 100, 1955.
[8] HONIG, R. E. *J. chem. Phys.*, **22**, 126, 1954.
[9] CARRINGTON, T. et DAVIDSON, N. *J. phys. Chem.* **57**, 418, 1953.
[10] BRITTON, D., DAVIDSON, N. et SCHOTT, G. *Disc. Faraday Soc.*, **17**, 58, 1954.
PALMER, H. B. et HORNIG, D. F. *J. chem. Phys.* (Sous presse.)
[11] PORTER, G. *Proc. roy. Soc., A*, **200**, 284, 1950.
NORRISH, R. G. W. et PORTER, G. *Disc. Faraday Soc.*, **17**, 40, 1954.
[12] GAYDON, A. G. et WOLFHARD, H. G. «Flames». Chapman and Hall Ltd., Londres. 1953.

Vers l'unité des connaissances

L'éditorial de notre numéro d'avril, qui faisait ressortir la nécessité d'une synthèse des humanités et des études scientifiques, a suscité une réaction favorable de la part d'un grand nombre de lecteurs. L'approbation des humanistes de carrière nous a été particulièrement agréable; c'est pourquoi nous tenons à publier ici la lettre qui suit, signée de Lord Samuel, Lord Halsbury et Sir David Ross.

Monsieur,

Nous avons lu avec beaucoup d'intérêt l'éditorial de votre numéro d'avril, intitulé «Vers l'unité des connaissances». Ce plaidoyer éloquent en faveur d'une association plus étroite entre les sciences et les lettres, paraissant dans une revue ayant l'autorité d'*Endeavour*, a été accueilli avec enthousiasme par la *Royal Institution of Philosophy*, organisation dont un des objectifs est d'établir des liens plus étroits entre la philosophie et la vie de tous les jours. L'article vient à point, au moment où l'on s'efforce de donner au système d'enseignement national britannique l'orientation qui lui conviendrait le mieux.

Les philosophes qui vers la fin du XVIIe siècle fondèrent la *Royal Society* se virent contraints peu après, en raison de l'accumulation rapide des connaissances, de compartimenter leurs travaux. Plus tard ils s'intitulèrent «savants» et établirent une distinction entre leurs études et les branches plus anciennes de la philosophie: la métaphysique, la morale et la logique. L'écart s'est depuis constamment accentué, si bien qu'actuellement il nous semble qu'il existe un fossé entre les deux disciplines. Cela interdit toute entente et toute collaboration et provoque des résultats funestes, dans le domaine de l'enseignement ainsi que dans ceux de la morale et de la politique, tant nationale qu'internationale.

Cependant, comme vous le dites, une fusion ne paraît pas impossible, car «au sein de la science elle-même il y a actuellement un mouvement d'unification qui, il y a seulement quelques décennies, aurait semblé impossible» entre les sciences pures et appliquées, ou entre la physique et la chimie, d'une part, et de l'autre, la biologie.

Vous êtes d'avis qu'une fusion du même genre pourrait s'opérer entre les sciences et les humanités sans que ni les unes ni les autres n'abandonnent la spécialisation, essentielle à tout progrès sérieux. C'est aussi notre conviction. Les deux disciplines se rencontrent dans plus d'un domaine, notamment ceux de la chimie théorique et de la philosophie empirique, auxquels on s'intéresse beaucoup actuellement. En outre, dans les universités et autres milieux d'enseignement, l'on se rend compte de plus en plus que la cloison étanche qui sépare les sciences des lettres doit disparaître. Les humanistes devraient chercher à comprendre les conceptions et les conclusions de la science et, inversement, le savant devrait être en mesure d'apprécier une œuvre littéraire. Tout en ayant une préférence pour l'une ou l'autre discipline, l'homme véritablement cultivé doit posséder des notions de chacune.

Or, c'est justement en faveur d'une telle fusion que vous lancez un appel, en indiquant qu'elle serait bienvenue aux yeux des savants. Nous considérons donc qu'il est de notre devoir de vous apporter notre adhésion, et aussi de proclamer qu'un semblable rapprochement se manifeste actuellement parmi les philosophes et qu'il y a lieu d'espérer qu'il s'affirmera de plus en plus.

le Président:
SAMUEL
le Vice-Président:
HALSBURY
le Président du Conseil:
W. D. ROSS

The Royal Institute of Philosophy
Londres

Revue des livres

ASTRONOMIE

DANJON, A., PRUVOST, P. et BLACHE, J., publié par: *Encyclopédie Française*. Vol. III, *Le ciel et la terre*. Pp. 452. Librairie Larousse, Paris. 1956. 7450 fr.

Cette œuvre, résultat de la collaboration de 36 spécialistes différents, se divise en deux parties comme l'indique le titre. La première est faite de quatre sections traitant respectivement du système solaire, du soleil et des étoiles, des galaxies et des problèmes de l'évolution. La seconde, plus importante, étudie la terre uniquement sous divers aspects. Sa première section s'occupe de questions de géophysique: météorologie, aurores boréales et luminescence de l'air, ionosphère, géomagnétisme, marées, gravimétrie et isostasie, sismologie et intérieur de la terre. La section suivante est géologique et discute l'origine des roches superficielles, les transformations qu'elles ont subies, l'histoire géologique du passé et les connaissances qu'on peut en tirer sur l'évolution du globe terrestre. La troisième section a trait à la terre dans son état actuel: atmosphère, climats, océans, lacs, fleuves et eaux souterraines, et formation du relief.

L'œuvre s'efforce tout au long de mettre l'accent sur les découvertes récentes et de présenter les théories et idées actuelles en les reliant à des faits et des théories bien établis et généralement acceptés, sans toutefois les exposer en détail. Le volume fera donc un bon ouvrage de référence. La reliure à feuillets mobiles permettra d'insérer des pages nouvelles ou corrigées, au fur et à mesure de leur parution. Les illustrations sont excellentes et bien choisies. La grande majorité de celles de la première partie proviennent de photographies tirées dans des observatoires français. H. SPENCER JONES

PHYSIQUE

ATKIN, R. H.: *Mathematics and Wave Mechanics*. Pp. xv + 348. William Heinemann Ltd., Londres. 1957. 30s.

L'ouvrage de M. Atkin s'adresse aux étudiants avancés de physique et de chimie et répond exactement à leurs besoins en mathématiques. Le terrain traité dépasse celui indiqué par le titre, car non seulement sont traités de nombreux aspects de l'application de la mécanique ondulatoire mais quelque 200 pages sont également consacrées à la majorité des opérations mathématiques nécessaires en physique et chimie théoriques.

Les chapitres d'introduction sur les concepts fondamentaux tels que la théorie des nombres complexes et le calcul des intégrales sont naturellement décousus, mais cela permet de lire des sections séparées sans avoir à consulter constamment les pages précédentes. Les chapitres purement mathématiques sont brefs et les exemples développés dans le texte sont bien choisis pour illustrer et élargir la théorie.

La mécanique classique et la théorie électromagnétique servent à introduire l'application des mathématiques en physique. Des résultats d'expériences du début du xxe siècle sont alors donnés pour expliquer la découverte de la relativité spéciale et de la mécanique ondulatoire. L'algèbre vectorielle et matricielle sera devenue familière au lecteur. Les multiples applications de la mécanique ondulatoire vont de l'oscillateur harmonique simple à la dispersion Rutherford et Compton et il y a un chapitre consacré surtout aux liaisons de valence.

L'ouvrage est bien présenté et de prix raisonnable. W. R. MYERS

SPENCER-GREGORY, H. et ROURKE, E.: *Hygrometry*. Pp. xv + 254. Crosby Lockwood & Son Ltd., Londres. 1957. 36s.

La mesure de l'humidité est un facteur d'importance primordiale dans nombre d'industries, mais la littérature sur le sujet est très dispersée et un manuel pratique à l'usage de ceux qui se servent d'hygromètres serait utile. Ce volume ne répond malheureusement pas à ce besoin, car il insiste davantage sur le détail de la théorie que sur le mode d'emploi.

Le plan est assez confus; le chapitre d'introduction, par exemple, occupe près d'un quart du livre et une grande partie de son contenu figurerait avec profit dans les chapitres suivants. Il y a donc de fréquentes références de rappel qui auraient pu être évitées.

Parmi les chapitres utiles, citons celui sur l'hygromètre à cheveu et sur la proportion d'humidité dans les gaz permanents soumis à de fortes pressions. Ailleurs, on trouve la théorie détaillée du psychromètre mais sans allusion aux travaux récents de J. L. Monteith. L'effet du décalage dans les hygromètres est étudié mais son application pratique n'est pas exposée clairement.

L'ouvrage aura un certain intérêt académique, mais le technologiste cherchant un guide pratique sera probablement déçu, surtout lorsqu'il découvrira que la moitié seulement des auteurs cités figurent dans la bibliographie.

F. J. SCRASE

NYE, J. F.: *Physical Properties of Crystals*. Pp. xv + 322. Oxford University Press, Londres. 1957. 50s.

Un grand nombre de propriétés des cristaux sont susceptibles d'être représentées mathématiquement par des tenseurs, à l'exception de quelques-unes, telles que les propriétés de surface. Ce livre n'essaie pas d'expliquer des propriétés particulières par la structure, mais il rendra grand service à ceux qui s'y intéressent. Il repose sur une étude des tenseurs montrant comment les utiliser en tant que fondement de nombreuses propriétés et des rapports thermodynamiques existant entre elles.

La partie mathématique est de difficulté moyenne mais l'ouvrage intéressera surtout les étudiants ayant passé leurs diplômes et les chercheurs. Les métallurgistes et les physiciens de l'état solide y trouveront une introduction utile aux tenseurs et à l'algèbre matricielle. Un certain nombre de propriétés, thermiques, électriques et mécaniques sont traitées individuellement et un chapitre spécial fait la synthèse de la thermodynamique de ces propriétés d'équilibre. Les propriétés de transfert sont traitées séparément. L'optique cristalline comprend heureusement une section sur l'activité optique dans les cristaux. H. M. POWELL

CHIMIE

INGOLD, C. K.: *Introduction to Structure in Organic Chemistry*. Pp. vii + 200. G. Bell & Sons Ltd., Londres. 1956. 20s.

En réponse à la demande générale, le Professeur Ingold a reproduit ici les quatre premiers chapitres de sa vaste étude *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, qui est maintenant l'ouvrage classique de référence en chimie organique physique. Les quatre chapitres de ce nouveau volume sont si complets qu'ils constituent beaucoup plus qu'une simple «introduction» au sujet.

Le point de vue adopté est essentiellement celui d'un organicien ayant besoin de connaissances sur la structure

moléculaire pour mettre au point des théories sur les réactions chimiques. Ainsi, après une courte introduction assez classique, le second chapitre étudie-t-il les interactions au sein des molécules et entre elles en fonction de la polarisation et de l'aptitude à la polarisation moléculaire. Une explication détaillée de la signification des phénomènes d'induction et de mésomérie s'ensuit. Le troisième chapitre relie ces concepts aux mesures physiques de composés aliphatiques et la quatrième traite du caractère aromatique.

L'impression finale est celle de molécules tangibles de forme géométrique assez nette et de constitution électronique normalement stable, bien que modifiable, obtenue par des mesures expérimentales et non seulement par des déductions de théorie mathématique.

Cette étude convient parfaitement au chimiste à tous points de vue.

W. A. WATERS

ELDERFIELD, Robert C., publié par: *Heterocyclic Compounds*, Vol. v. Pp. vi + 744. John Wiley & Sons Inc., New-York; Chapman and Hall Ltd., Londres. 1957. 160s.

Cet ouvrage substantiel continue la haute tradition des volumes antérieurs de cette excellente série. Les huit chapitres traitent des sujets suivants: 1,3-dioxolane et ses dérivés (R. C. Elderfield et F. W. Short), pyrazoles et corps voisins (T. L. Jacobs), indazoles (R. C. Elderfield), imidazoles et imidazoles condensées (E. S. Schipper et A. R. Day), oxazole et dérivés (J. W. Cornforth), isoxazoles (R. A. Barnes), thiazoles et benzthiazoles (J. M. Sprague et A. H. Land). Le volume tient compte, paraît-il, des périodiques principaux de langues anglaise et allemande jusqu'à la fin de 1955. Les pyrazoles, imidazoles, oxazoles et thiazoles, traitées en 117, 104, 120 et 239 pages respectivement, sont étudiées très à fond.

C'est un signe de la haute qualité uniforme du texte que ces chapitres détaillés et complets, destinés à servir surtout de référence, se lisent pourtant avec plaisir et profit. L'abondance des formules et des notes au bas des pages (4000 environ) rendra le livre indispensable au chercheur. Les formules sont parfois gauches et on relève quelques erreurs; l'emploi des symboles Me et Et pour désigner les groupes fonctionnels méthyliques et éthyliques, et Ph pour le phényle aurait simplifié le texte. Les symboles flèche sont aussi parfois mal utilisés. La rupture des groupes méthylènedioxy par le pentachlorure de phosphore, suivie de l'hydrolyse, est due à Barger (1908) et non à des brevets allemands de 1915 et 1922. Il n'y a malheureusement pas d'index d'auteurs, mais celui des sujets est plus complet que ceux des volumes précédents.

W. BAKER

ASTLE, Marvin J.: *The Chemistry of Petrochemicals*. Pp. v + 267. Reinhold Publishing Corporation, New-York; Chapman and Hall Ltd., Londres. 1956. 52s.

Une révolution se produit depuis vingt ans dans la manufacture des produits chimiques organiques: le pétrole est maintenant la source principale de composés du carbone. La vitesse de développement croît constamment et il est impossible de prévoir quand l'offre et la demande s'équilibreront dans un avenir prochain. Les produits principaux comprennent une grande variété de dissolvants, le glycol antigel, les détersifs et des produits agricoles de tous genres, ainsi qu'une longue série de résines, de plastiques et d'élastomères. Une série d'ouvrages sur les produits pétroliers, tenant compte des derniers progrès, sera certainement bien accueillie.

L'auteur a une vaste expérience industrielle du sujet et enseigne actuellement la chimie au *Case Institute of Technology*, Cleveland. Il est donc particulièrement bien qualifié pour parler avec autorité de l'aspect pratique et théorique de la question. L'ouvrage utilise au mieux la documentation et pourra servir d'œuvre de référence. On note cependant quelques lacunes telles que l'absence des insecticides importants tirés du *cyclo*pentadiène et de son hexachloro-dérivé. L'équilibre est bien maintenu entre les explications théoriques et les exposés sur les conditions expérimentales de réactions, qui constituent un des meilleurs points de l'ouvrage.

Le degré d'exactitude est remarquable tout au long, mais il y a quelques erreurs. L'étincelle qui déclencha la découverte du polyéthylène ne fut pas l'essai de combinaison de l'éthylène et du benzène (p. 102) mais de l'éthylène et du benzaldéhyde. Dans la même section, on note que l'accent est mal placé ou mal compris dans la description du catalyste de Ziegler; quoi qu'il en soit, l'impression donnée est inexacte.

Le livre n'est pas parfait mais mérite cependant d'être recommandé aux étudiants et aux chercheurs. L'impression et la présentation sont bonnes mais le prix est trop élevé.

R. ROBINSON

BIOCHIMIE

WILLIAMS, R. J.: *Biochemical Individuality*. Pp. xiii + 214. John Wiley & Sons Inc., New-York; Chapman and Hall Ltd., Londres. 1956. 46s.

Le principe génétotrophique, tel que le conçoit l'auteur, est assez vaste pour embrasser l'ensemble de la biologie. Chaque organisme d'hérédité distincte posséderait des besoins nutritifs différents de la satisfaction desquels dépend son bien-être optimum. Sur le plan humain, la vérité du concept importe peu, à moins que l'on ne soit sûr de variations importantes dans la chimie du corps. L'ouvrage fait un exposé clair et concis de ces variations en ce qui concerne, par exemple, certains niveaux d'enzymes, l'activité des glandes endocrines et les besoins nutritifs. Nous ignorons si jamais on a essayé auparavant de rassembler une documentation sur les variations biochimiques normales. Le Dr. Williams présente un cas bien étayé de l'individualité chimique de chaque organisme.

L'auteur est convaincu de la vérité fondamentale de sa thèse mais présente sa pensée sans dogmatisme. L'exposé est plein d'idées originales et stimulantes pour l'esprit, qui intéresseront les spécialistes de psychologie, d'anthropologie et d'enseignement, en sus des biochimistes et chercheurs en médecine.

Le texte est bien présenté et l'impression, le papier et la reliure sont excellents.

W. G. OVEREND

WOLSTENHOLME, G. E. W. et MILLAR, E. C. P., publié par: *The Nature of Viruses*. (Conférence de la Fondation Ciba.) Pp. xii + 292. J. and A. Churchill Ltd., Londres. 1957. 42s.

Cette conférence, tenue en mars 1955 sous la présidence de Sir Charles Harington, fut intitulée «Biophysique et biochimie des virus». De nombreux virologues de distinction mondiale y prirent part et les discussions qui suivent chaque chapitre constituent un des aspects importants de l'œuvre. Les questions de virologie traitées sont fondamentales et comprennent, entre autres, la constitution des particules appelées virus, des études chimiques, la multiplication des virus et des études d'infection de cellules au moyen d'anticorps fluorescents et l'emploi du virus radioactif de la grippe.

La virologie embrasse maintenant des champs si variés qu'on se réjouit de cette possibilité de rapprochement entre physiciens et chimistes d'une part et biologistes d'autre part. On voit ici quelques-uns des résultats des travaux intensifs exécutés ces dix dernières années sur les virus. Crick et Watson étudient les principes fondamentaux de la constitution de ces organismes surtout en ce qui concerne les virus minuscules des végétaux formés de protéine et d'acide ribonucléique exclusivement. Suit une discussion intéressante de Robley C. Williams sur la structure primaire et secondaire des virus telle que la révèle le microscope électronique. Cet instrument seul est capable de renseigner sur la morphologie des particules individuelles au moyen d'images optiques directes. Cette étude et la suivante du Dr. Franklin et de ses collègues sur la diffraction par les rayons X traitent surtout de la structure du virus de la mosaïque du tabac. Les travaux faits en Californie suggèrent que seul l'acide ribonucléique (RNA) de ce virus est contagieux, ce qui permet d'envisager l'injection de RNA et de DNA (acide désoxyribonucléique) directement dans la cellule pour découvrir s'ils sont capables de déclencher l'infection sans aide. Burnet passe en revue certains des résultats pratiques de ces recherches fondamentales dans la discussion générale. La purification des virus aidera peut-être à produire des vaccins pour combattre les maladies à virus de l'homme. Les vaccins les plus effectifs sont, d'ailleurs, ceux qui contiennent des variétés non virulentes mais actives plutôt que des virus rendus inactifs. Ces travaux aideront donc à choisir des variétés convenables.

Restent deux objectifs principaux: l'utilisation du virus, en tant que système relativement simple, pour comprendre la synthèse de la protéine, et l'explication de la virulence en vue de son influence fondamentale sur les effets du virus sur l'organisme hôte. L'ouvrage méritera de rencontrer le succès obtenu par la conférence.

K. M. SMITH

BIOLOGIE

Symposia of the Society for Experimental Biology. No. X: Mitochondria and other Cytoplasmic Inclusions. Pp. 198. Cambridge University Press, Londres. 1957. 55s.

Cette série d'articles reflète les soucis et la confusion de ceux qui travaillent dans le domaine captivant des propriétés optiques et chimiques des constituants de la cellule. Ceci est particulièrement apparent dans le cas de la «zone» ou matière de Golgi, dont certains auteurs affirment la réalité et d'autres l'illusion. La plupart des cytologistes se rendent probablement compte des difficultés logiques et techniques rencontrées dans la définition de tels concepts. Le Dr. Novikoff, dans un article plein de sagesse, fait allusion au danger de l'étude de particules «arrachées brutalement au milieu cellulaire formé par des millions d'années d'évolution». Mais c'est presque la seule allusion du texte à la cellule en tant que partie d'un organisme vivant. Selon les Docteurs Dalton et Felix, nous devrions nous contenter du fait que le constituant de Golgi «existe dans des cellules isolées récemment et qu'il est reconnaissable à ses propriétés optiques spéciales dans les conditions décrites». La cellule choisie avait été «isolée dans du NaCl à 4% renfermant 0,1% de bleu de méthylène». Il n'est donc pas étonnant que l'effet ait été «bizarre».

Les articles sur les mitochondries seront plus instructifs. Ils renferment des discussions intéressantes sur leur apparence dans des conditions diverses et la possibilité de différences fondamentales de structure dans les mitochondries d'une même cellule. L'étude des rapports entre l'activité enzymatique et les diverses particules est assez sporadique. D. E. Green étudie le système de la «cyclophorase» par rapport à l'organisation cellulaire. Il est clair que nous ne sommes pas encore à même de relier les nombreuses découvertes isolées des microscopistes électroniques et des biochimistes au fonctionnement de la cellule globale.

Beaucoup d'articles sont illustrés de bonnes figures, malheureusement sans notes. L'échelle est rarement donnée et il semble que les grossissements donnés dans le texte en chiffres ronds ne sont pas toujours corrects.

J. Z. YOUNG

ZOOLOGIE

YOUNG, J. Z.: *The Life of Mammals.* Pp. xv + 820. Oxford University Press, Londres. 1957. 84s.

La première chose à signaler sur cet ouvrage est que ce n'est pas un volume de plus sur le rôle et la constitution des mammifères. Il repose, plan et texte, sur une idée qui n'est peut-être pas nouvelle, à savoir que les animaux sont des systèmes auto-dirigés dont toutes les activités ont pour but de préserver un type stable. Mais c'est la première tentative importante de synthèse de l'énorme accumulation de connaissances anatomiques, physiologiques, embryologiques, écologiques et génétiques que l'on possède maintenant en fonction des principes et propriétés connus des machines capables de se régler d'elles-mêmes. Il serait entièrement faux d'en conclure que les animaux ne sont que des servo-moteurs aux yeux de l'auteur. Au contraire, cette idée lui sert de point de départ et il l'applique dans la mesure du possible, c'est-à-dire dans les limites permises par les connaissances scientifiques, pour mieux comprendre le mode de vie animal. La survivance semble être due au fait que l'animal réagit de façon appropriée à la fois pendant sa croissance et dans la vie adulte où il doit subvenir à ses besoins. Il utilise le savoir fourni par l'hérédité, le milieu et sa propre expérience qu'il peut soit conserver pour lui-même par la mémoire, soit communiquer à ses congénères par des contacts sociaux et, dans le cas de l'homme, à la postérité au moyen de la tradition orale ou écrite. Le type auto-directeur est finalement inscrit dans la matière héréditaire des gènes à l'intention de la génération suivante.

C'est en ne réagissant pas de façon appropriée que les organismes deviennent victimes de la sélection naturelle. C'est par le remaniement de gènes ayant subi des mutations que la sélection favorise les types réglés pour réagir le mieux possible dans le milieu donné (modifié ou non), et c'est ce qui produit l'évolution. L'interprétation des organismes en fonction des mécanismes de régulation défendant l'existence est donc applicable à tous les domaines de la biologie et offre une conception d'ensemble dans un terrain où les méthodes descriptives et comparées ont déjà produit de nombreuses généralisations et l'analyse fourni d'innombrables principes d'applicabilité partielle et limitée. Ce que le Professeur Young s'est efforcé de découvrir est un langage qui décrive l'ensemble de l'organisation vivante. L'avenir révélera les aspects de cette organisation qui ne se conforment pas au système. Mais, en attendant, il a fourni un cadre comparable à celui de Darwin «pour guider nos spéculations».

Les illustrations de Miss E. R. Turlington et de Miss J. I. D. de Vere et l'excellente présentation du volume par le Clarendon Press méritent mention spéciale.

GAVIN DE BEER

MÉDECINE

HALPERN, B. N., BENACERRAF, B. et DELAFRESNAYE, J. F., publié par: *Physiopathology of the Reticulo-Endothelial System.* Conférence organisée par le Conseil des Organisations Internationales des Sciences Médicales. Pp. XII + 317. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1957. 45s.

Un volume sur le système réticulo-endothélial sera toujours le bienvenu, car il y a peu de recoins de la médecine où cette conception importante ne trouve place. L'introduction élégante de Vallery-Radot est suivie d'un bref exposé instructif de Policard sur la morphologie et la physiologie de la cellule réticulo-histiocytique, comme il l'appelle, et Sadron formule les principes de détermination de la forme et des dimensions des protéines globulaires en solution.

Trois aspects principaux du système réticulo-endothélial sont alors étudiés en détail. Tout d'abord, les facteurs influençant l'efficacité fonctionnelle du système sont le sujet de quatre articles intéressants basés sur les méthodes d'estimation de la vitesse d'évacuation de particules de tailles diverses du sang et d'englobement par les cellules réticulo-endothéliales (R.E). Tout dépend, naturellement, de l'exactitude de la suggestion que les particules étudiées dans chaque cas se comportent de la façon citée. Elles doivent conserver leur individualité pendant la période de quantification et ne montrer aucune tendance à s'agglomérer, comme il se produit si fréquemment dans les vaisseaux pulmonaires, et leur évacuation doit être exclusivement l'œuvre de cellules R.E. Il est difficile d'accepter légèrement ces assurances en dépit des affirmations catégoriques de plusieurs chercheurs que presque toutes les substances introduites se retrouvent dans le foie et la rate. Ces suppositions admises, des propriétés remarquables se dessinent en grand nombre, telles que la capacité frappante de sélection du foie dans le cas de quantités infimes de particules, l'influence de la vitesse de passage du sang le long des phagocytes sur la phagocytose, des exemples de phagocytose préférentielle et l'avidité de la rate pour des particules de grande taille.

Le second groupe d'articles est consacré à des aspects particuliers du métabolisme des cellules R.E. Byers et autres suggèrent avec certaines réserves que le rôle de ces cellules serait important dans l'évacuation normale du cholestérol sous forme de chylomicrons, et Vanotti fait un exposé bien proportionné du métabolisme du fer. L'étude de Miescher sur l'évacuation des globules rouges du sang par le système est remarquable, vu la difficulté du sujet souvent embrouillé. Hahn et ses collègues décrivent leurs expériences captivantes sur la production de cirrhose et d'ascite par irradiation massive des systèmes R.E. au moyen de colloïdes d'or radioactifs et Nöller renseigne brièvement mais amplement sur la capacité d'emmagasinage du système et la façon dont les drogues peuvent la modifier.

Le troisième aspect de la conférence a trait à la question la plus attrayante de médecine: la défense contre l'infection. Miles résume son opinion sur les défences locales et leurs rapports avec la défense R.E. en général; Halpern, et autres, appliquent leurs méthodes quantitatives à l'infection expérimentale; Cruchaud et Tekul sont d'avis que le cortisone modifie la répartition des anticorps dans l'organisme en augmentant la proportion d'anticorps cellulaires par rapport à ceux de la circulation; Gell étudie la nature de certaines réactions d'hypersensibilité des tissus et Doan traite des cellules R.E. en général par rapport à la santé et à la maladie. Lewis Thomas est l'auteur d'un petit chef-d'œuvre sur le rôle du système réticulo-endothélial dans la réaction aux endotoxines, dont la clarté et le point de vue entièrement nouveau sont un véritable délice pour l'esprit.

G. R. CAMERON

HARVEY, William: *Movement of the Heart and Blood in Animals.* Essai anatomique traduit par Kenneth J. Franklin. Publié pour le Royal College of Physicians de Londres par Blackwell Scientific Publications. Pp. XII + 209. Oxford. 1957. 17s. 6d.

William Harvey mourut le 3 juin 1657 et le tricentenaire de sa mort vient d'être célébré à Londres et dans sa ville natale de Folkestone par un congrès réunissant tous ceux qui s'intéressent au personnage, à son œuvre et aux innombrables ramifications modernes de sa découverte. Cette traduction de son grand ouvrage *Exercitatio anatomica, De motu cordis et sanguinis in animalibus* fut un hommage justement apprécié des membres du Congrès.

Le texte de Harvey fut publié pour la première fois en latin par William Fitzer à Francfort-sur-le-Main en 1628. De l'avis général, c'est une des grandes dates de l'histoire scientifique, car elle marque le début de la physiologie expérimentale moderne et la découverte d'une base mécanique sûre pour les centaines de milliers d'observations cliniques importantes qui allaient être faites dans les trois siècles suivants.

L'édition de 1628 ne comptait que 72 pages environ. La version latine et la traduction anglaise présentée par le Professeur Franklin ont à peu près la même longueur. Mais Harvey avait une écriture remarquablement mauvaise et le texte de 1628 est un triste spécimen d'impression, plein d'erreurs, dont l'imprimeur signale certaines. Les fac-similés et les réimpressions sont nombreux et il y a eu plusieurs traductions. Le Professeur Franklin s'est donc sagement abstenu de baser sa version anglaise sur la grande édition savante de l'œuvre publiée par le *Royal College of Physicians* de Londres en 1766. Sa nouvelle version est nettement supérieure aux précédentes au point de vue littéraire et scientifique. Elle deviendra certainement classique grâce au soin et à l'érudition de sa préparation et au compte tenu des difficultés rencontrées par Harvey et son public.

On regrette d'autant plus l'absence de commentaires et du récit de la découverte. Le Professeur Franklin serait admirablement doué pour cette tâche. Espérons qu'il aura le loisir de compléter l'œuvre commencée de façon si magistrale.

CHARLES SINGER

AGRICULTURE

Plant Protection Conference 1956. Pp. XI + 315. Butterworths Scientific Publications, Londres. 1957. 50s.

De grands progrès ont été réalisés ces trente dernières années dans le rendement et la qualité des récoltes mondiales. La lutte chimique contre les insectes, les maladies et les mauvaises herbes; la culture de plantes résistantes aux fléaux, et de meilleures méthodes d'alimentation et d'agriculture ont toutes joué un rôle. Ce livre fait le compte rendu d'une conférence suivie par 200 savants de 42 pays différents et organisée par *Plant Protection Ltd.* dans le but de déterminer les aspects fondamentaux et les tendances de la nouvelle science de la protection des récoltes.

L'intéressante préface de Sir Frank Engledow attire l'attention sur les rapports étroits entre cette branche nouvelle et les anciennes et sur le devoir des savants de s'assurer qu'elle repose sur des fondations stables. L'aspect

international du sujet est habilement passé en revue par J. G. Knoll (de l'Organisation de l'Alimentation et de l'Agriculture des Nations Unies) qui étudie les fléaux d'importance internationale et les mesures coopératives prises pour les combattre. Les problèmes résultant de la culture de plantes résistantes aux attaques sont traités par W. F. Hanna (Canada) et l'application de la génétique à la production de coton résistant à la maladie du «bras noir» est décrite par R. L. Knight. Un apport de valeur sur la physiologie de l'immunité végétale est fait par le Professeur Suchorukov. Les mécanismes de toxicité des fongicides et insecticides sont examinés par S. A. E. McCallan, J. W. L. Beament et J. T. Martin, tandis que les composés à effet généralisé pour la lutte contre les insectes, les maladies et les mauvaises herbes font l'objet d'études spéciales de R. L. Metcalf, E. Åberg, V. J. Masten et J. Hočevar ainsi que P. W. Brian. J. M. Barnes, R. Fabre et R. Truhaut et F. J. D. Thomas évaluent les dangers encourus par les opérateurs et consommateurs dans la protection chimique des récoltes sans oublier les effets résiduels dans le sol. La mécanique de la formation de gouttelettes de pulvérisation est étudiée par R. P. Fraser et les méthodes de pulvérisation sont décrites par Van den Muijzenburg et R. C. Rainey.

La protection des récoltes est une science qui se développe rapidement et il est essentiel qu'on passe en revue de temps en temps en les mettant sous leur vrai jour, les aspects apparentés de la question. L'ouvrage remplit ce but à la perfection. Il renferme une véritable mine d'information faisant autorité, à la fois dans les articles officiels et dans les excellentes discussions rapportées en détail. Félicitons les organisateurs de la conférence d'avoir traité le sujet avec tant d'ampleur.

J. T. MARTIN

TECHNOLOGIE

CARTER, C. F. et WILLIAMS, B. R.: *Industry and Technical Progress*. Pp. VIII + 244. Oxford University Press, Londres. 1957. 25s.

Ce compte rendu, œuvre de deux économistes, renferme les résultats d'une analyse minutieuse des facteurs qui influencent l'application des découvertes scientifiques au progrès technique de l'industrie britannique. Mais, en dépit de tout le travail qu'il représente, c'est un document assez décevant qui n'a pas l'élan et la force d'imagination dont, selon lui, on regrette l'absence dans tant d'entreprises. Un des chapitres montre pourquoi il était inévitable que certaines découvertes anglaises fussent exploitées ailleurs. Dans le cas du transistor par exemple, on aimerait être renseigné davantage sur le remarquable système d'administration de la recherche et du développement aux laboratoires téléphoniques Bell qui jouèrent un rôle si important dans le perfectionnement du transistor, entre autres. Sur la grande réalisation technique de Calder Hall, on aimerait savoir comment fut effectuée la combinaison brillante de la recherche et des efforts de l'ingénieur, permettant un progrès si rapide.

On trouve peu de chose sur le rôle de l'ingénieur dont l'expérience et l'intuition sont pourtant si importantes dans l'application de la recherche. L'accroissement de la production est un des aspects principaux du progrès technique et l'«étude des travaux», due surtout à l'élan donné par un grand ingénieur, Sir Ewart Smith, prend la succession de la «recherche opérationnelle», produit de guerre de l'analyse scientifique.

L'appréciation douteuse de la présence de savants au Conseil d'administration, logiquement discutée, peut avoir été valide dans le passé et plaira sans doute à ceux qui se méfient des ingénieurs et des savants hors du laboratoire, mais s'applique-t-elle à l'avenir où l'industrie fabriquera des produits totalement inconnus aujourd'hui?

HAROLD HARTLEY

HISTOIRE DE LA SCIENCE

SINGER, Charles, HOLMYARD, E. J., HALL, A. R. et WILLIAMS, Trevor I., publié par: *A History of Technology*, Vol. II. *The Mediterranean Civilizations and the Middle Ages*. Pp. LVII + 802. Clarendon Press, Oxford. 1956. 168s.

Le Volume II de cette œuvre admirable poursuit l'histoire du progrès technologique occidental des abords de l'an 700 av. J. C. jusqu'à l'an 1500 de notre ère environ. C'est une période captivante de l'histoire de la civilisation, débutant par le développement de l'état-cité grec à partir des ruines de la culture mycénienne. Les grands philosophes de la Grèce ancienne atteignirent un niveau intellectuel inégalé pendant 2000 ans; mais ils encouragèrent peu les arts mécaniques qui, écrivait Xénophon, «entraînent le mépris social et sont justement peu à l'honneur dans nos cités». La Grèce succomba donc finalement, vaincue par l'esprit pratique romain, en dépit des efforts d'Archimède appelé ici «le plus grand ingénieur militaire de toute l'antiquité».

Les Romains étaient essentiellement pratiques. Ils adoptèrent et perfectionnèrent les méthodes des nations conquises de l'Orient et les répandirent dans l'Ouest. «Leurs connaissances de mécanique pratique restèrent inégalées jusqu'au XVIIIe siècle» écrit R. J. Forbes avec une exagération pardonnable. Mais quand l'Empire Romain s'effondra enfin comme un colosse devenu trop lourd du haut, l'Europe Occidentale retomba dans un état de léthargie et de malpropreté. La technologie resta stagnante pendant des siècles, à part de très rares exceptions, comme la fonte des cloches de bronze, courantes dès le IXe siècle.

Le XIe siècle apporta un renouveau dû, non à un réveil des pouvoirs d'invention en Europe Occidentale, mais plutôt à l'entrée plus libre de connaissances et de techniques nouvelles provenant de l'Orient. Et pourtant, un citoyen de la Rome antique arrivant en Angleterre à la fin du XIVe siècle, après 1000 ans de sommeil, y aurait trouvé peu d'inventions à admirer et beaucoup à critiquer.

La période se termine par l'entrée en scène du génie remarquable que fut Léonard de Vinci à l'époque où ceux que Carlyle, au milieu du XIXe siècle, appelle les «trois grands éléments de la civilisation moderne» la poudre à canon, l'imprimerie et la Réforme, commençaient à exercer leur influence.

On lit les détails de cette évolution avec un intérêt soutenu. La présentation et les illustrations sont excellentes. Et l'on referme le volume avec un sentiment de gratitude envers les éditeurs, les auteurs et la *Imperial Chemical Industries*, qui a rendu l'œuvre possible.

H. T. TIZARD

Brèves notices bibliographiques

(Ces notices sont plus descriptives que critiques et sont destinées à donner une indication générale de la nature et de la portée des ouvrages en question.)

MEDAWAR, P. B.: *The Uniqueness of the Individual*. Pp. 191. Methuen & Co. Ltd., Londres. 1957. 18s.

Ce volume est fait de dix essais du Professeur Medawar sur les grandes questions biologiques, écrits de 1946 à 1956. Il est intitulé d'après le dernier essai, composé spécialement pour le présent recueil. Les problèmes de l'évolution forment la substance de l'ouvrage. Les essais du début ont été revus en partie et annotés pour tenir compte des idées nouvelles et corriger les erreurs commises.

PIPPARD, A. J. S. et BAKER, J. F.: *The Analysis of Engineering Structures* (3e édition). Pp. XII + 564. Edward Arnold (Publishers) Ltd., Londres. 1957. 60s.

Ce livre bien connu offre aux étudiants ingénieurs un aperçu des théories à la base de l'étude des structures. Une partie substantielle du volume a été récrite depuis l'édition de 1943 et les matériaux que l'on trouve maintenant ailleurs facilement ont été omis. Les voûtes, cercles et supports cintrés sont traités de façon différente par la méthode plus élégante de la superposition. Une révision importante est celle du chapitre sur les murs de soutènement, récrit par le Dr A. W. Bishop.

ALLPORT, Noel L. et KEYSER, J. W.: *Colorimetric Analysis* (2e édition). Vol. I. Pp. XI + 424. Chapman and Hall Ltd., Londres. 1957. 50s.

Version entièrement nouvelle du volume unique de N. L. Allport sur l'analyse colorimétrique paru en 1945. Les méthodes et les applications se sont tellement développées depuis cette date qu'il a fallu publier la nouvelle édition en deux volumes avec l'aide d'un second auteur. Le premier traite de l'emploi de l'analyse colorimétrique dans l'analyse clinique et biochimique; le second s'occupera des métaux, denrées, produits pharmaceutiques etc. Comme dans la première édition, il n'y a pas de discussion théorique. Les méthodes décrites sont examinées critiquement et leurs inconvénients nettement indiqués.

SPITZER, Lyman: *Physics of Fully Ionized Gases*. Pp. IX + 105. Interscience Publishers Inc., New-York; Interscience Publishers Ltd., Londres. 1956. Broché, $1,75; relié, $3,50.

On ne connaît pas de gaz ionisés complètement, mais ceux qui renferment une proportion presque négligeable d'atomes neutres ont un intérêt pratique et théorique considérable. Par exemple, l'hélium existe surtout, dans le soleil et sa couronne, sous forme de noyaux dépourvus des deux électrons orbitaux. Cet exposé de la théorie des gaz consistant entièrement de noyaux et d'électrons s'adresse aux étudiants ayant des connaissances de chimie physique mais n'ayant pas étudié spécialement la théorie cinétique des gaz.

WOLSTENHOLME, G. E. W. et O'CONNOR, Cecilia M., publié par: *Ciba Foundation Colloquia on Ageing*. Vol. III, *Methodology of the Study of Ageing*. Pp. X + 202. J. and A. Churchill Ltd., Londres. 1957. 32s. 6d.

Cette discussion de la gérontologie est la 3e organisée par la Fondation Ciba. Elle a été suggérée par les expériences à long terme que l'on effectue en ce moment sur le vieillissement chez l'homme et certains animaux. Une méthodologie appropriée est de la première importance. Ce volume renferme 13 articles sur les méthodes gérontologiques présentées à la conférence ainsi que les discussions qui suivirent.

GRAY, Dwight E., publié par: *American Institute of Physics Handbook*. Pp. XI + 1523. McGraw-Hill Book Co. Inc., New-York; McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., Londres. 1957. 112s. 6d.

Quatre-vingt-dix spécialistes ont écrit cette collection hautement concentrée de tableaux, courbes et formules physiques à jour et bien documentés. Les huit sections traitent de mathématiques, mécanique, chaleur, son, électricité et magnétisme, optique, physique atomique et moléculaire et de physique nucléaire. Les deux dernières sections occupent près d'un tiers du livre. Les sujets sont interprétés largement; on trouve des renseignements sur des questions aussi diverses que la géodésie, l'océanographie, la radioastronomie et l'aérodynamique.

CLARK, G. L. et HAWLEY, G. G., publié par: *The Encyclopedia of Chemistry*. Pp. XVI + 1037. Reinhold Publishing Corporation, New-York; Chapman and Hall Ltd., Londres. 1957. 156s.

Collection d'articles sur des sujets de chimie pure et appliquée, œuvre de quelque 500 experts américains qui insistent naturellement sur les méthodes américaines. Des références de rappel et un index aident à trouver les renseignements sur des questions ne figurant pas dans les en-têtes.

The First One Hundred and Fifty Years. Pp. XXV + 242. John Wiley & Sons Inc., New-York. 1957.

Histoire de la maison de publications scientifiques John Wiley & Sons, publiée pour célébrer le 150e anniversaire de sa fondation. Elle intéressera non seulement parce qu'elle relate la transformation d'une petite maison d'édition générale en entreprise de premier plan dans le domaine hautement spécialisé de la publication scientifique, mais donne aussi des aperçus captivants sur certains aspects de l'histoire américaine depuis 1807. De belle présentation, elle commémore admirablement un siècle et demi d'excellent travail.

DAVIES, Owen L., publié par: *Statistical Methods in Research and Production, with Special Reference to the Chemical Industry* (3e édition). Pp. X + 396. Edité pour le compte des Imperial Chemical Industries par Oliver and Boyd, Edimbourg. 1957. 45s.

Ce manuel classique de méthodes statistiques à l'usage des chercheurs de laboratoire et de l'industrie a été considérablement revu depuis sa dernière édition (1954). Sept des onze chapitres ont été complètement refaits. Parmi les nouvelles questions traitées on note l'aspect économique des essais et de l'expérimentation, l'échantillonnage continu, l'analyse de la covariance et l'évaluation des constituants de la variance et des limites de la sûreté. Ces limites ont plus grande importance dans cette nouvelle étude du sujet que les tests de signification.

Notes biographiques sur les collaborateurs

R. E. RICHARDS,
M.A., D.Phil.,

Naquit en 1922 et fit ses études à *St. John's College,* Oxford. De 1944 à 1947 il travailla à la spectroscopie infrarouge au *Physical Chemistry Laboratory* d'Oxford. Il s'est intéressé depuis aux propriétés physiques des composés clathratés et étudie depuis huit ans les applications chimiques de la résonance magnétique nucléaire, question sur laquelle il a fait paraître plusieurs articles. Il reçut la médaille Corday-Morgan de la *Chemical Society* en 1954 et une bourse de recherche à l'Université d'Harvard en 1955.

R. N. ROBERTSON,
B.Sc., Ph.D.,

Naquit à Melbourne en 1913 et fit ses études à *St. Andrew's College,* en Nouvelle-Zélande et à l'Université de Sydney. En 1936 vint à Cambridge pour poursuivre ses études pendant trois ans avec une bourse de 1851. Il revint à Sydney en 1939 comme maître de conférences adjoint de botanique, occupant le poste en titre par la suite. En 1946 il entra à l'Organisation de Recherche Industrielle et Scientifique du Commonwealth où il dirige maintenant les travaux de la division du transport et de la conservation des denrées alimentaires. Ses recherches ont porté surtout sur le mouvement et l'accumulation des sels dans les plantes, les mitochondries et la physiologie de la formation et de la maturation des fruits.

CYRIL STANLEY SMITH,
D.Sc.,

Naquit à Birmingham en 1903. Il fit ses études à l'Université de Birmingham et, après avoir émigré aux Etats-Unis en 1924, à l'Institut de Technologie du Massachusetts. Il a fait des recherches de métallurgie pendant quinze ans à l'*American Brass Company* et dirigea pendant la guerre les travaux de métallurgie du Laboratoire de Los Alamos. Il devint en 1946 le premier directeur de l'Institut de l'Etude des métaux à l'Université de Chicago. Il a reçu la Médaille du Mérite américaine et les médailles de l'Institut Franklin et de l'*American Institute of Mechanical Engineers.* Ses travaux ont porté sur la structure et la constitution des alliages ainsi que sur la métallurgie du plutonium. L'Université lui accorda 1955–56 un congé qu'il consacra à des recherches sur l'histoire de la science et la technologie, sujets qui l'intéressent depuis longtemps.

E. F. WARBURG,
M.A., Ph.D.,

Naquit en 1908 et étudia à *Trinity College,* Cambridge. Il est actuellement Conservateur de l'Herbier Druce à Oxford. Il a travaillé surtout à la classification des plantes britanniques et est co-auteur de l'ouvrage *Flora of the British Isles.* Il est rédacteur de *Watsonia,* revue de la *Botanical Society* des Iles britanniques.

H. GUTFREUND,
Ph.D.,

Naquit à Vienne en 1921 et arriva en Angleterre en 1938. De 1943 à 1956 fit des travaux pour plusieurs centres de recherche chimique de l'Université de Cambridge. Il s'intéressa d'abord à la structure et aux propriétés des molécules protéiques en solution, puis ces quatre dernières années aux mécanismes de réactions enzymatiques. Il obtint son doctorat en 1947. En 1952 il fut boursier de la Fondation Rockefeller au laboratoire de J. S. Fruton à l'Université de Yale et il a fait depuis plusieurs stages comme associé de recherches au Sterling Chemistry Laboratory de cette Université. Il a été récemment nommé à l'Institut national de recherches sur les produits laitiers où il pourra continuer son étude du mécanisme des réactions enzymatiques.

G. PORTER,
M.A., Ph.D., F.R.I.C.,

Naquit en 1920 et étudia aux Universités de Leeds et de Cambridge. Après la guerre, fit des recherches à Cambridge et mit au point des méthodes d'observation et d'étude des espèces chimiques instables. Il devint par la suite directeur-adjoint de recherches de chimie physique. En 1954 fut nommé directeur-adjoint de la *British Rayon Research Association* et en 1955 à la chaire de chimie physique à l'Université de Sheffield. Il a reçu cette année la médaille Corday-Morgan de la *Chemical Society.*